

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
Институт химии

В. П. Боярский, Н. А. Бокач, Д. С. Болотин,
М. А. Кинжалов, Т. Г. Чулкова

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ
И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ:
ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Санкт-Петербург
2020

УДК 547.1'1:544.47(075)

ББК 24.237: 24.54–74.58

Б86

Рецензенты:

д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии Санкт-Петербургского
государственного лесотехнического университета

А. В. Васильев

к.х.н., доцент кафедры органической химии Института химии СПбГУ

В. Н. Сорокоумов

**Боярский В. П., Бокач Н. А., Болотин Д. С., Кинжалов М. А.,
Чулкова Т. Г.**

Б86 Механизмы реакций в органической и металлорганической химии:
практические аспекты / В. П. Боярский, Н. А. Бокач, Д. С. Болотин,
М. А. Кинжалов, Т. Г. Чулкова—СПб.: 2020.— 96 с.

ISBN 978-5-9651-0521-2

В учебном пособии собраны учебные материалы к курсам «Теоретические основы органической химии» и «Металлорганическая химия переходных элементов», читаемым для студентов Института химии СПбГУ. Предназначено для самостоятельной работы студентов.

Утверждено Ученым советом Института химии СПбГУ в качестве учебного пособия для студентов бакалавриата и магистратуры по направлению «Химия».

УДК 547.1'1:544.47(075)

ББК 24.237: 24.54–74.58

ISBN 978-5-9651-0521-2

© В. П. Боярский, Н. А. Бокач, Д. С. Болотин,
М. А. Кинжалов, Т. Г. Чулкова, 2020

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение | 4 |
| I. Строение органических соединений и свойства химических связей . | 4 |
| II. Эффекты заместителей, кислотно-основные взаимодействия . . . | 11 |
| III. Водородная связь | 17 |
| IV. Корреляционные уравнения | 19 |
| V. Влияние растворителей на реакционную способность | 25 |
| VI. Перенос протона | 29 |
| VII. Электрофильное замещение в ароматическом ряду | 31 |
| VIII. Реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду . . . | 35 |
| IX. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду . . . | 43 |
| X. Реакции нуклеофильного β -отщепления | 47 |
| XI. Реакции электрофильного присоединения | 54 |
| XII. Присоединение по карбонильной группе | 58 |
| XIII. Реакции винильного замещения | 61 |
| XIV. Механизмы реакций металлоорганических соединений | 63 |
| XV. Дополнительные задачи | 72 |
| Некоторые примеры ответов и решений | 75 |
| Раздел I. Строение органических соединений и свойства химических связей | 75 |
| Раздел II. Эффекты заместителей, кислотно-основные взаимодействия | 78 |
| Раздел III. Водородная связь | 78 |
| Раздел IV. Корреляционные уравнения | 79 |
| Раздел V. Влияние растворителей на реакционную способность . . . | 80 |
| Раздел VI. Перенос протона | 80 |
| Раздел VII. Электрофильное замещение в ароматическом ряду | 81 |
| Раздел VIII. Реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду | 85 |
| Раздел IX. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду | 86 |
| Раздел X. Реакции отщепления | 87 |
| Раздел XI. Реакции электрофильного присоединения | 87 |
| Раздел XII. Присоединение по карбонильной группе | 88 |
| Раздел XIV. Механизмы реакций металлоорганических соединений . . . | 92 |
| Раздел XV. Дополнительные задачи | 93 |

Введение

Настоящее издание является учебным пособием к курсам «Теоретические основы органической химии» и «Металлорганическая химия переходных элементов». Материалом для большинства задач, рассматриваемых в пособии, служит реальный экспериментальный материал, почерпнутый из ряда монографий и оригинальных статей. При изучении курсов перед студентами стоит задача не только усвоить теоретический материал, ознакомиться с основными теоретическими представлениями, но и научиться применять их на практике к конкретным объектам и реакциям. Необходим переход от пассивного усвоения курса к активному, для чего чрезвычайно важна самостоятельная работа. Применение полученных теоретических знаний к решению проблем, возникающих при анализе реальных экспериментальных данных, позволяет более глубоко усвоить курс и помогает молодому исследователю при переходе к практической деятельности.

В пособие включены как задачи, предназначенные для рассмотрения на семинарских занятиях, так и задачи, которые будут использованы для контроля знаний студентов на контрольных работах и экзаменах. Также пособие может использоваться студентами для самостоятельной работы, поэтому ряд задач снабжен ответами для того, чтобы обучающийся смог самостоятельно проверить усвоение материала.

I. Строение органических соединений и свойства химических связей

Концепция Льюиса об образовании химических связей за счет общих электронных пар (т.н. метод валентных связей), расширенная путем добавления идей гибридизации и резонанса, а также фундаментальных атомных свойств, таких как электроотрицательность и поляризуемость, обеспечивает прочную основу для качественного описания тенденций в реакционной способности. Например, в полярных реакциях молекулярные свойства кислотности, основности, нуклеофильности и электрофильности могут быть выведены из особенностей структур Льюиса.

Теория валентных связей была первой структурной теорией, примененной к эмпирической информации об органической химии. Во второй половине девятнадцатого века правильные структурные формулы были выведены для широкого спектра органических соединений. Было введено понятие «валентность», то есть стало общепринятым, что углерод почти всегда образует четыре связи, азот – три, кислород – две, а галогены – одну. Исходя

из этой информации, химики разработали структурные формулы, подобные структуре Кекуле для бензола. Была также разработана концепция функциональных групп.

Эти структурные формулы были разработаны без подробного понимания природы химической связи, представленной линиями в формулах. Значительный прогресс в понимании происхождения химических связей был достигнут в 1916 г., когда Г. Н. Льюис ввел понятие электронных пар связей и «правило 8» или правило октета, как мы теперь это называем. Льюис постулировал, что химические связи являются результатом совместного использования электронных пар ядрами и что для атомов второго периода Периодической таблицы от бора до неона наиболее стабильные структуры содержат в валентной оболочке восемь электронов. Частицы с более чем восемью электронами на любом атоме второго периода очень нестабильны и практически не существуют, тогда как молекулы с менее чем восемью электронами на любом атоме обычно очень реакционноспособны. Понятие связей как обобществленных электронных пар придало физический смысл традиционным структурным формулам, поскольку теперь линии стали представлять одинарные, двойные и тройные связи. Точки представляют собой неподеленные электроны. Такой инструмент для учета электронов, связей и зарядов является одним из фундаментальных навыков, весьма полезных для качественного понимания основ органической химии. В настоящее время метод валентных связей (ВС) имеет теоретическое обоснование в вычислениях квантовой механики.

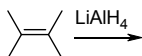
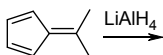
Льюисовские представления о двухэлектронной двухцентровой связи (с учетом понятия электроотрицательности атомов, также разработанного Льюисом) прекрасно подходят для описания молекул, не имеющих сопряженных кратных связей. В случае же наличия таковых метод валентных связей был расширен путем разработки теории резонанса. Ее корректное применение позволяет на качественном уровне просто и наглядно описывать сопряженные и даже ароматические системы, что позволило методу валентных связей и «правилу октета» сохранить свою актуальность в органической химии даже спустя 100 лет после своего появления. Более точные количественные описания молекулярной структуры и свойств при необходимости могут быть получены с помощью квантово-механических расчетов (полуэмпирические и *ab initio* молекулярные орбитальные (МО) расчеты, а также теория функционала плотности (DFT) и метод Байдера (AIM)).

Структуры Льюиса сами по себе несут недостаточно информации о деталях молекулярного строения. Чтобы получить информацию об относительных положениях атомов и, особенно, распределении электронов в молекуле потребовалось дальнейшее развитие этой концепции. Появилось понятие гибридизации и регибридизации, которые позволяют с помощью


метода валентных связей на качественном уровне описывать такие важнейшие свойства, как полярность и поляризуемость, прочность различных связей, а также пространственные особенности структуры молекулы.

Вопросы и задачи:

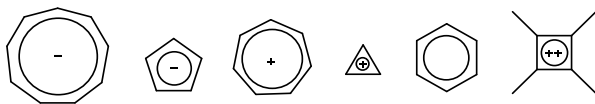
1. Напишите структурные и электронные формулы всех соединений состава CHNO .
2. Диметиламиноизоцианат $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ образует димер с пятичленным циклом, содержащий две неэквивалентные карбонильные группы. Какова структура димера?
3. Какой углеводород будет восстанавливаться? Каково строение продукта?



4. Как и почему изменяется длина связи $\text{C}-\text{F}$ в следующем ряду:
 CH_3F , CH_2F_2 , CF_4 ?
5. Расположите в порядке увеличения температуры кипения соединения:
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$, $2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ и $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.
6. Расположите в порядке увеличения температуры кипения соединения:
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2=\text{CHBr}$, $\text{CH}\equiv\text{CBr}$.

7. При растворении соединения  в смеси $\text{SbF}_5 - \text{SO}_2$ образуется продукт, дающий в спектре ЯМР ^1H один сигнал с $\delta=3.7$ м.д. Каково его строение?

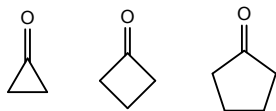
8. Соединение состава $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2$, содержащее два незамещенных фенильных кольца, при взаимодействии с избытком хлора дает единственный продукт состава $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Каково строение исходного соединения и полученного продукта? Чем объясняется высокий дипольный момент исходного соединения ($\mu=7,9$ D)?
9. Если атом углерода является частью ароматической π -системы, то его химический сдвиг обычно монотонно изменяется в зависимости от плотности заряда (с учетом знака, увеличение положительного заряда приводит к росту значения химического сдвига). С учетом этого, расположите следующие молекулы в порядке возрастания химического сдвига атомов углерода:



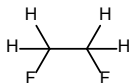
10. Расположите молекулы в порядке увеличения длины волны длинно-волнового перехода в УФ спектре поглощения.



11. Расположите молекулы в порядке уменьшения частоты валентных колебаний карбонильной группы в ИК-спектре:

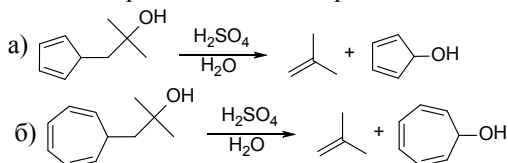


12. Для следующей молекулы структуру наиболее энергетически выгодного конформера определяют не только стерические эффекты, но и эффект сверхсопряжения. Нарисуйте этот конформер.

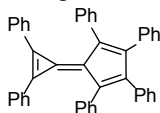


13. Расположите диметилпиридины в порядке роста дипольного момента.

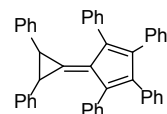
14. Какая из приведенных ниже реакций идет легче:

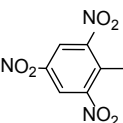


15. Изображенное ниже соединение имеет дипольный момент $\mu=6.3D$.



Чем объясняется большая величина дипольного момента? Как изменится μ при переходе к



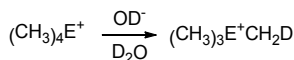
16. В соединении  длины связей C-N не одинаковы (0.135 нм и

0.145 нм). Какая из них длиннее?

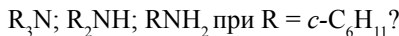
17. В каком из соединений больше длина связи C=O:



18. Как будет меняться скорость дейтерообмена в ряду E = N, P, As?






19. Как изменяется дипольный момент в следующем ряду:

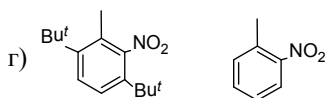
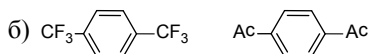
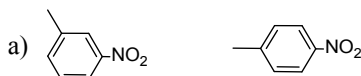


20. Как изменяется дипольный момент $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ с температурой?

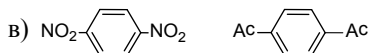
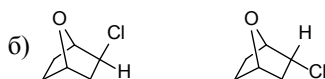
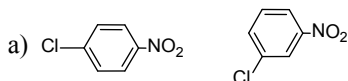
21. Как изменяется дипольный момент $\text{CH}_3\text{OCOCOOCH}_3$ с температурой?

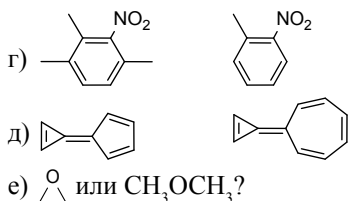
22. Как меняется длина связи C-H в ряду   

23. Какое из соединений в каждой паре имеет больший дипольный момент?

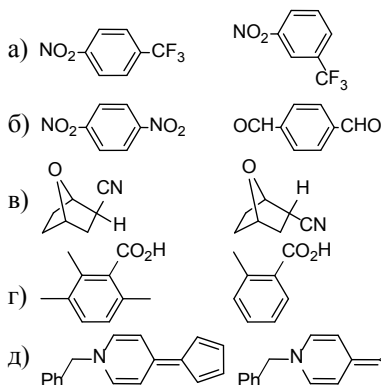


24. Какое из соединений в каждой паре имеет больший дипольный момент?

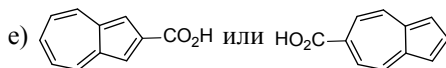
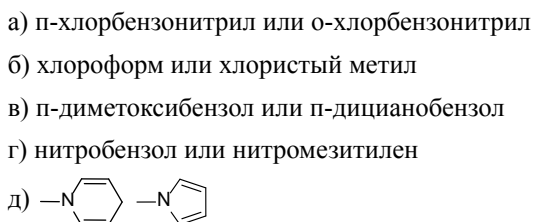




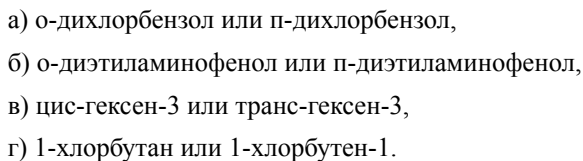
25. Какое из соединений в каждой паре имеет больший дипольный момент?



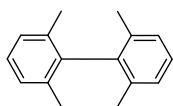
26. Какое соединение в каждой паре имеет больший дипольный момент:



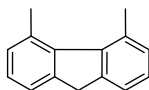
27. Какое соединение в каждой паре имеет большую температуру кипения:



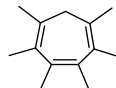
28. Какое соединение имеет большую поляризуемость:



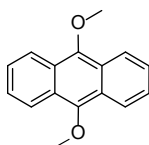
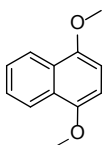
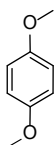
или



29. Расположите углеводороды по возрастанию кислотности:

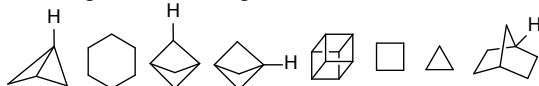


30. Три изображенных ниже соединения имеют дипольные моменты $\mu=1.73\text{D}$; 1.73D ; 2.09D .

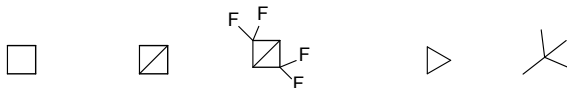


Какому веществу какое значение дипольного момента соответствует?
Как изменится $\Delta\mu$ при переходе от OCH_3 к $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$?

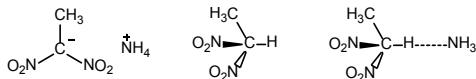
31. Предсказать порядок изменения $J_{\text{C}^{13}\text{-H}}$ для следующих соединений:



32. Расположите в порядке увеличения $J_{\text{C}^{13}\text{-H}}$ следующие соединения:

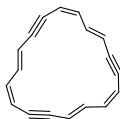


33. Известно, что константа спин-спинового взаимодействия между двумя атомами углерода, $^1J_{\text{CC}}$, увеличивается с ростом s -характера связи. Расположите следующие молекулы в порядке уменьшения $^1J_{\text{CC}}$:



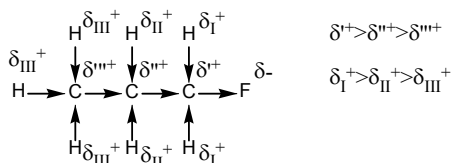
34. Расположите в порядке увеличения длины связи N-O следующие соединения: $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CO-N=N-OC}(\text{CH}_3)_3$

35. Является ли следующая система ароматической?



II. Эффекты заместителей, кислотно-основные взаимодействия

Электростатическое взаимодействие атомов или групп через пространство называется эффектом поля. Эффект поля зависит от полярности связей и от диэлектрической проницаемости среды. Помимо диполь-дипольных или ион-дипольных взаимодействий через пространство, молекулы также поляризуются по системе σ -связей. Способность заместителя воздействовать на σ -электронные пары вдоль цепочки атомов в молекуле называется индуктивным эффектом (I). Например, в н-пропилфториде электронная плотность смещается последовательно вдоль линий σ -связей к электроотрицательному атому фтора.



Как правило, индуктивный эффект и эффект поля действуют в одном направлении и вклад каждого из этих эффектов сложно выделить. Обычно оба этих эффекта рассматриваются совместно под названием «полярный эффект» (F).

Если электронная плотность стягивается от заместителя (по сравнению с водородом), то такой эффект обозначается как +F (+I). Если же электронная плотность смещается к заместителю, то он обладает -F (-I)-эффектом.

Полярный эффект быстро затухает с расстоянием и в γ -положении его влияние очень мало.

Смещение электронной плотности по π -связям на заместитель или с заместителя называется эффектом сопряжения (C) (мезомерным (M) или резонансным (R) эффектом). Эффект сопряжения проявляется в тех случаях, когда заместитель имеет свободную низколежащую по энергии орбиталь, р-электроны или π -связи и находится при атоме углерода в состоянии sp^2 -или sp -гибридизации.

Если заместитель является донором π -электронов, то он обладает +C-эффектом. Если же заместитель является акцептором π -электронов, то он проявляет -C-эффект.

Степень проявления эффекта сопряжения зависит от наличия заместителей в сопряженном положении, т.е. в том положении, при котором эффект сопряжения передается на атом углерода при котором находится второй заместитель. Если заместители имеют эффекты сопряжения разных знаков, то эффект каждого заместителя усиливается. В этом случае наблюдается прямое полярное сопряжение.

Алкильные заместители способны проявлять эффект сверхсопряжения (гиперконъюгации). Было выяснено из сопоставления силы бензойной и алкилбензойных кислот, что алкильные группы должны проявлять положительный эффект сопряжения. Согласно Уэланду и Малликену, σ -электроны С-Н-связей способны к смещению на π -систему ароматического кольца.

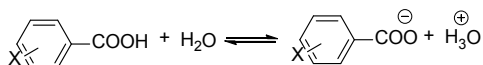
Перфторалкильные группы способны проявлять эффект обратного сверхсопряжения (обратной гиперконъюгации). Электронная плотность стягивается с π -системы на перфторалкильную группу. Предполагается, что этот эффект возникает благодаря способности связей С-Ф к делокализации π -электронной плотности.

Кислотно-основные свойства органических соединений зависят от заместителей в их структуре.

Для определения влияния заместителей на константу диссоциации (K_a) берут серию кислот, в которых изменяется лишь заместитель, а скелет кислоты остается неизменным. Обычно рассматривается влияние заместителя на изменение константы диссоциации замещенной кислоты по сравнению с K_a незамещенной кислоты.

Влияние заместителей наглядно проявляется на изменении констант диссоциации ароматических кислот.

Рассмотрим диссоциацию пара- и мета-замещенных бензойных кислот в воде при 25°C:



| X | п-NO ₂ | м-NO ₂ | м-F | м-OCH ₃ | H | п-CH ₃ | п-OCH ₃ |
|------------------------|-------------------|-------------------|------|--------------------|------|-------------------|--------------------|
| p <i>K_a</i> | 3.42 | 3.49 | 3.86 | 4.09 | 4.20 | 4.37 | 4.48 |

При введении электроноакцепторных заместителей X происходит дестабилизация недиссоциированной формы кислоты, так как COOH-группа проявляет -I- и -C-эффекты, а также стабилизируется анион замещенной бензойной кислоты, поскольку электроноакцепторные заместители способствуют стабилизации отрицательного заряда. Таким образом, K_a увеличивается при введении электроноакцепторных заместителей X.

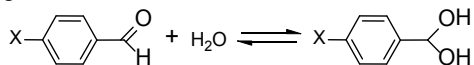
При введении же электронодонорных заместителей X, напротив, происходит стабилизация недиссоциированной формы кислоты и дестабилизация аниона замещенной бензойной кислоты. Таким образом, K_a уменьшается при введении электронодонорных заместителей X.

Сила основания также зависит от заместителей в структуре молекулы. Например, основность анилинов уменьшается при введении электроноакцепторных групп и увеличивается при введении электронодонорных заместителей.

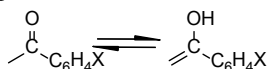
Вопросы и задачи:

36. По какому атому протонируется молекула гуанидина $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$?

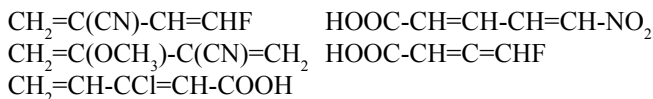
37. Как в общем виде сказывается природа заместителя X на положении равновесия?



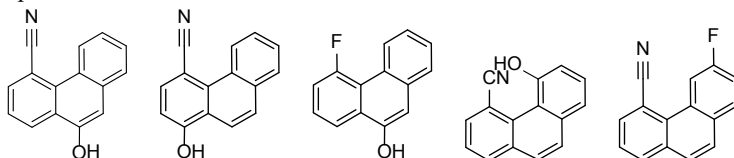
38. Как в общем виде сказывается природа заместителя X на положении равновесия?



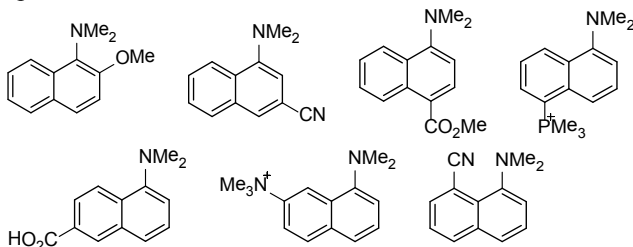
39. В каких соединениях заместители находятся в прямом полярном сопряжении?



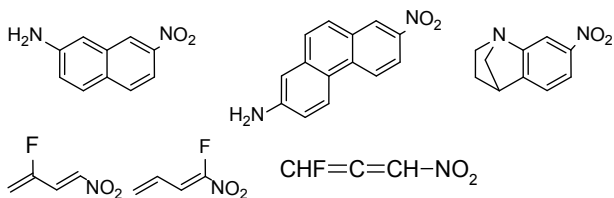
40. В каких соединениях заместители находятся в прямом полярном сопряжении?



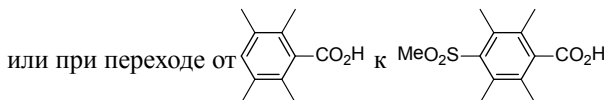
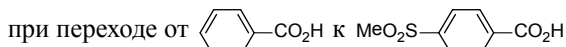
41. В каких соединениях заместители находятся в прямом полярном сопряжении?



42. В каких соединениях заместители находятся в прямом полярном сопряжении?



43. Где больше увеличение силы кислоты:

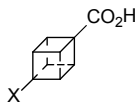


44. В каком из соединений выше степень прямого полярного сопряжения:



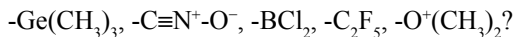
45. Для кислот $HOOC(CH_2)_nCOOH$ (pK_{a2} всегда больше (pK_{a1}) . Каково минимально возможное различие между (pK_{a2}) и (pK_{a1}) ?

46. Как зависит сила кислот от X:

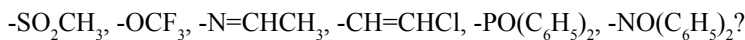


для $X = -CF_3, -H, -CH=CH_2, -CH_3, -C\equiv CH, -CCl_3$.

47. Какие электронные эффекты могут проявлять следующие заместители:



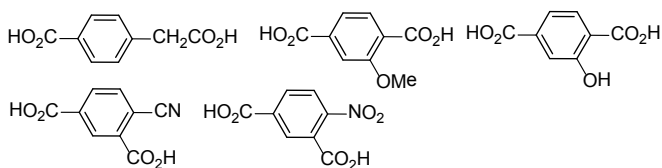
48. Какие электронные эффекты могут проявлять следующие заместители:



49. Какими электронными эффектами обладают следующие заместители:



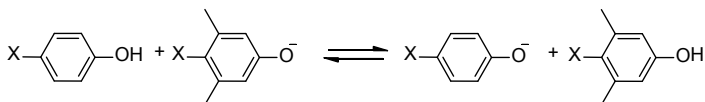
50. Каковы сопряженные основания следующих кислот (по первой ступени диссоциации)?



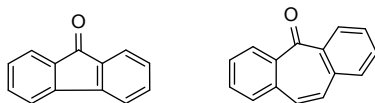
51. Какое соединение имеет большую кислотность:



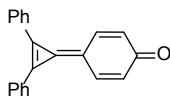
52. Константы равновесия приведенной ниже реакции для $X = H, NO_2$ равны 1.6, 13.0. Какому заместителю какая константа соответствует?



53. Какое из соединений обладает более основными свойствами:

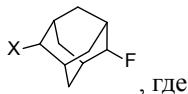


54. Чем можно объяснить высокую основность соединения



(pK_a сопряженной кислоты = 3.8)?

55. Расположите в порядке роста химического сдвига ^{19}F соединения



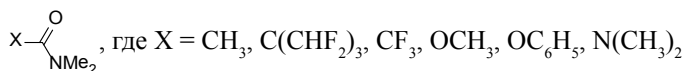
$X = CH_3, C_6H_5, C\equiv CH, Si(CH_3)_3, B(CH_3)_2$

56. Расположите в порядке увеличения $|\mu_{эксп.} - \mu_{выч.}|$ соединения 4- $XC_6H_4NO_2$, где $X = Br, OH, NH_2, NHC_6H_5, NO_2$.

57. Расположите в порядке увеличения кислотности нитро-1-нафтолы.

58. Расположите в порядке увеличения потенциала ионизации радикалы 4- $XC_6H_4CH_2\cdot$, где $X = CH_3COO, CH_3O, NH_2, I, COCH_3, COCF_3$.

59. Расположите в порядке увеличения скорости вращения вокруг связи C-N соединения

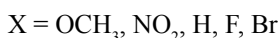
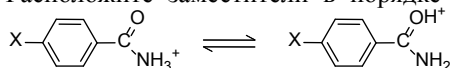


60. Расположите в порядке увеличения сродства к электрону радикалы $\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^\bullet$, где

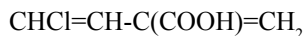
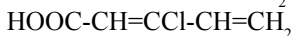
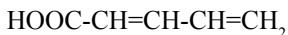
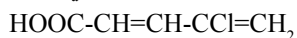


61. Расположите в порядке увеличения степени ионной диссоциации в растворе $(\text{XC}_6\text{H}_4)_3\text{CCl}$, где $\text{X} = \text{H}, 2\text{-Cl}, 3\text{-Cl}, 4\text{-Cl}$.

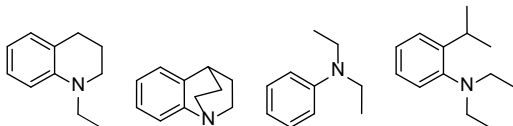
62. Расположите заместители в порядке роста константы равновесия:



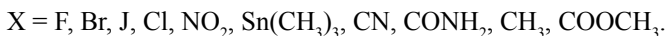
63. Расположите кислоты в порядке роста pK_a :



64. Расположите следующие соединения в порядке роста основности:



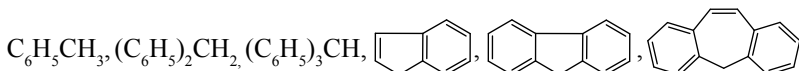
65. Расположите следующие соединения в порядке увеличения химического сдвига ^{19}F :

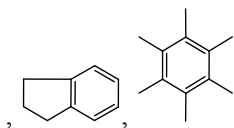


66. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения основности:

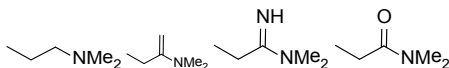


67. Расположите следующие соединения в порядке увеличения кислотности:

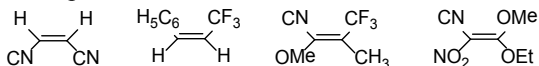




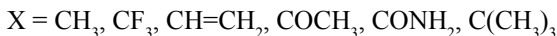
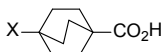
68. Расположите следующие соединения в порядке увеличения основности в воде:



69. Одно из приведенных ниже соединений подвергается геометрической изомеризации значительно легче остальных. Какое?

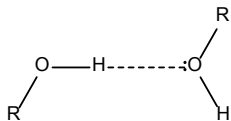


70. Расположите кислоты в порядке уменьшения pK_a :



III. Водородная связь

Водородной связью называется форма ассоциации между электроотрицательным атомом и атомом водорода, связанным с другим электроотрицательным атомом. Обычно оба электроотрицательных атома являются атомами элементов второго периода периодической системы элементов, например, F, O и N. Водородные связи могут быть внутри- и межмолекулярными. Энергии водородных связей, как правило, за исключением нескольких примеров фторсодержащих соединений, меньше 20-25 кДж/моль. Хотя водородные связи относят к взаимодействиям средней силы, большое число водородных связей приводит к образованию прочных надмолекулярных структур, таких как двойная спираль ДНК, ассоциация пара-арамидных волокон в кевларе, алмазоподобная структура льда. Водородные связи в значительной степени имеют ковалентный характер, т.е. две пары электронов (например, связывающие σ -электроны связи O-H молекулы, являющейся донором водородной связи, и неподеленная пара молекулы акцептора водородной связи) делокализованы между тремя ядрами.



Донор H-связи

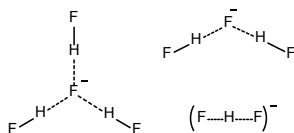
Акцептор H-связи

Сила водородной связи зависит от электроотрицательности связанных атомов. Чем более электроотрицательные атомы, тем более прочная водородная связь образуется между ними. Очень сильные водородные связи образуются между молекулами HF, в воде и спиртах водородные связи менее прочные, чем в HF, а в аммиаке и аминах – менее прочные, чем в воде и спиртах.

Вопросы и задачи:

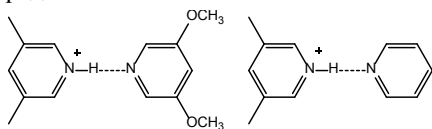
71. Расположите соединения в порядке увеличения кислотности: фенол, *орто*-, *мета*- и *пара*-гидроксиацетофеноны.
72. Химический сдвиг протона, δH , возрастает при образовании им водородной связи и увеличивается при увеличении симметричности (прочности) связи.

а. Расположите следующие комплексы в порядке возрастания δH :

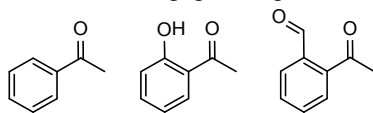


б. В каком растворителе химический сдвиг группы OH воды (содержащейся в качестве примеси) будет выше, в дейтероацетоне или в дейтеробензоле?

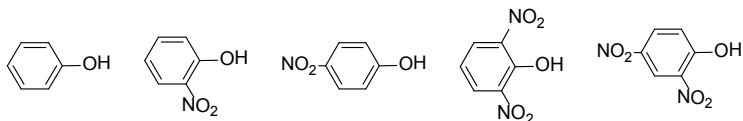
73. Сильные водородные связи имеют признаки ковалентности. Одним из признаков является появление константы спин-спинового взаимодействия через водородный мостик, значение которой возрастает по мере увеличения прочности (симметричности) водородной связи. В каком из двух водородно-связанных комплексов величина константы $^2J_{\text{NN}}$ будет выше?



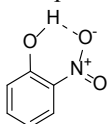
74. Расположите следующие соединения в порядке увеличения содержания енольной формы карбонильной группы:



75. Расположите соединения в порядке увеличения кислотности:

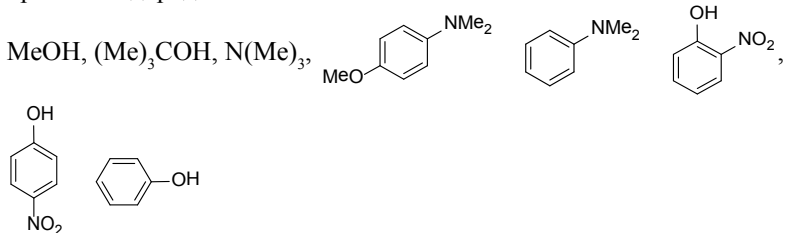


76. В каком соединении прочнее внутримолекулярная водородная связь – в 2,4-динитрофеноле или в 2,5-динитрофеноле?
77. В молекуле *орто*-нитрофенола имеется прочная внутримолекулярная водородная связь:



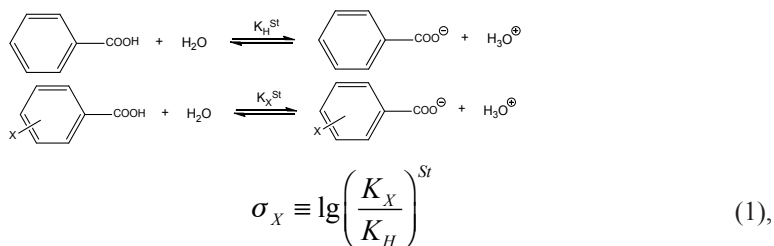
Какой заместитель и в какое положение ароматического кольца следует поставить, чтобы:

- 1) Максимально увеличить прочность имеющейся водородной связи?
 - 2) Максимально уменьшить прочность имеющейся водородной связи?
78. Выберите пару соединений, между которыми образуется наиболее прочная водородная связь:



IV. Корреляционные уравнения

Корреляционный анализ – это раздел физической органической химии, изучающий количественное соотношение строение – свойство. Основопологающим понятием корреляционного анализа является понятие реакционной серии. Это серия однотипных процессов, в которых меняется только один параметр, например, заместитель в реагенте, растворитель и т.д. Используя стандартную реакционную серию можно количественно оценить влияние какого-либо фактора на равновесие или скорость реакции. Так, можно оценить количественно меру электронных эффектов заместителей сравнивая константы диссоциации незамещенной и замещенных бензойных кислот при 25°C в воде.

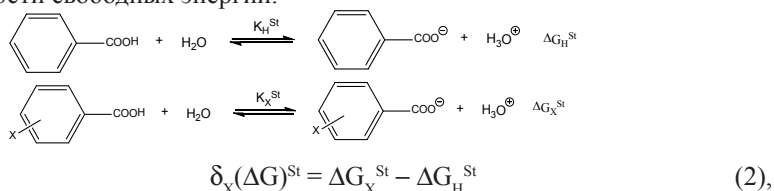


где K_{H}^{St} – константа диссоциации бензойной кислоты, K_{X}^{St} – константа диссоциации замещенной бензойной кислоты.

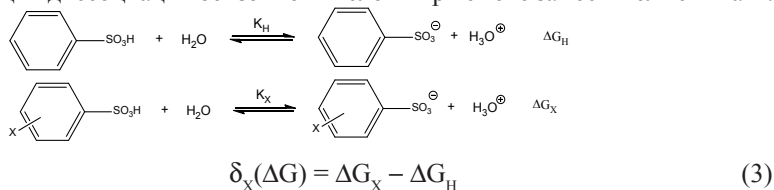
σ_{X} -Константа является характеристикой заместителя X и зависит от проявляемых им электронных эффектов.

σ -Константа для водорода, как видно из выражения (1), равна нулю, σ_{X} -константа для электронодонорных заместителей меньше нуля, а σ_{X} -константа для электроноакцепторных заместителей больше нуля. σ -Константы вычисляются для заместителей, расположенных только в пара- и мета-положениях бензольного кольца, так как при замещении бензойной кислоты в орто-положение помимо электронных эффектов существенное влияние на диссоциацию кислоты оказывает стерический эффект заместителя.

Со стандартной реакционной серией можно сравнивать другие реакционные серии, если характер влияния заместителя на реакционный центр имеет сходную природу. В этом случае должно выполняться соотношение линейности свободных энергий.



где $\Delta G_{\text{H}}^{\text{St}}$ – изменение свободной энергии Гиббса для реакции диссоциации бензойной кислоты, $\Delta G_{\text{X}}^{\text{St}}$ – изменение свободной энергии Гиббса для реакции диссоциации замещенной бензойной кислоты, $\delta_{\text{X}}(\Delta G)^{\text{St}}$ – это изменение ΔG реакции диссоциации бензойной кислоты при смене заместителя с H на X.



где ΔG_{H} и ΔG_{X} – изменение свободной энергии Гиббса для реакции с незаме-

щенным и замещенным субстратом соответственно, $\delta_X(\Delta G)$ – это изменение ΔG изучаемой реакции при смене заместителя с H на X.

$$\delta_X(\Delta G)^{St} = \alpha \cdot \delta_X(\Delta G) \quad (4),$$

где α - коэффициент пропорциональности.

Выражение (4) – это соотношение линейности свободных энергий (ЛСЭ).

Выразим ΔG через константу равновесия, используя уравнение Нернста:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (5)$$

$$\ln \left(\frac{K_X}{K_H} \right)^{St} = \alpha \cdot \ln \left(\frac{K_X}{K_H} \right) \quad (6)$$

$$\lg \left(\frac{K_X}{K_H} \right)^{St} = \alpha \cdot \lg \left(\frac{K_X}{K_H} \right) \quad (7)$$

Воспользовавшись выражением (1), подставим σ_X -константу в выражение (7):

$$\sigma_X = \alpha \cdot \lg \left(\frac{K_X}{K_H} \right) \quad (8)$$

$$\lg \left(\frac{K_X}{K_H} \right) = \frac{\sigma_X}{\alpha} \quad (9)$$

$$1/\alpha = \rho \quad (10)$$

$$\lg \left(\frac{K_X}{K_H} \right) = \rho \cdot \sigma_X \quad (11)$$

Уравнение (11) – это уравнение Гаммета.

K_H и K_X – константы равновесия реакций незамещенного соединения и соединения с заместителем X соответственно (вместо соотношения констант равновесия в уравнении Гаммета может быть использовано соотношение констант скоростей); σ_X – σ -константа Гаммета для заместителя X, характеристика заместителя, выражающая количественно меру электронных эффектов заместителя, ρ - реакционный параметр зависящий от типа изучаемой реакции и условий ее проведения и характеризующий силу влияния заместителя X на реакционный центр. Для серии диссоциации замещенных бензойных кислот в воде при 25°C $\rho = 1$. Если введение донорных заместителей приводит к смещению равновесия изучаемой реакции в сторону про-

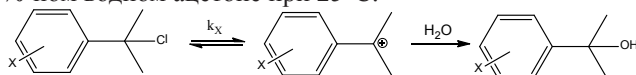
дуктов (либо ускоряют реакцию), то реакционный параметр $\rho < 0$. Если же введение акцепторных заместителей X приводит к увеличению константы равновесия (или к росту константы скорости реакции), то $\rho > 0$. Чем больше абсолютная величина ρ , тем сильнее влияние заместителя на ход реакции.

Нелинейная зависимость $\lg(K_X/K_H)$ от σ -констант может свидетельствовать о смене скоростьопределяющей стадии, либо о смене механизма реакции при замене заместителей.

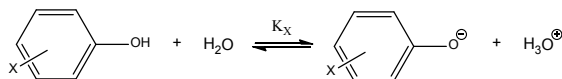
Таким образом, исходя из абсолютной величины и знака реакционного параметра ρ , а также по характеру зависимости $\lg(K_X/K_H)$ от σ , мы можем установить механизм реакции.

В тех случаях, когда в изучаемой реакционной серии характер взаимодействия заместителя с реакционным центром отличается от серии диссоциации замещенных бензойных кислот, для корреляции $\lg(K_X/K_H)$ используют другие наборы σ -констант (σ^+ , σ^- , σ° и др.).

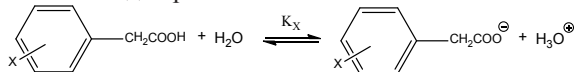
σ^+ -Константы (σ -константы Брауна) получены с использованием в качестве стандартной – серии реакций сольволиза замещенных кумилхлоридов в 90%-ном водном ацетоне при 25°C.



σ^- -Константы рассчитывают из серии диссоциации замещенных фенолов или из серии диссоциации замещенных анилиновых солей в воде при 25°C.



Константы σ° определяют из серии диссоциации замещенных фенилуксусных кислот в воде при 25°C.

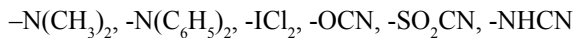


Вопросы и задачи:

79. Ниже приведены шесть различных заместителей и шесть наборов σ -констант. Какому заместителю соответствует каждый из наборов σ -констант?

| | -CBr ₃ ; -SiH(CH ₃) ₂ ; -SF ₅ ; -BF ₂ ; -C(CN) ₃ ; -N=CCl ₂ | | | | | |
|------------|---|------|------|------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| σ_m | 0.32 | 0.61 | 0.21 | 0.98 | 0.28 | -0.04 |
| σ_p | 0.48 | 0.68 | 0.13 | 0.99 | 0.29 | 0.04 |

80. Ниже приведены шесть различных заместителей и шесть наборов σ -констант. Какому заместителю соответствует каждый из наборов σ -констант?



| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------|-------|------|-------|------|------|------|
| σ_{M} | -0.07 | 0.21 | -0.15 | 0.67 | 1.10 | 1.1 |
| σ_{p} | -0.28 | 0.06 | -0.83 | 0.54 | 1.11 | 1.26 |

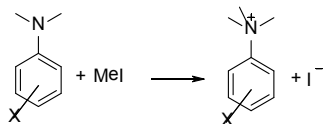
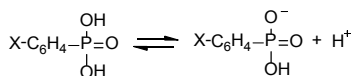
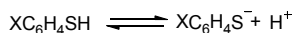
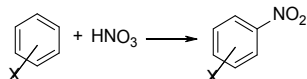
81. Ниже приведены шесть различных заместителей и шесть наборов σ -констант. Какому заместителю соответствует каждый из наборов σ -констант?



| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| σ_{M} | 0.50 | 0.38 | -0.21 | -0.27 | -0.04 | 0.12 |
| σ_{p} | 0.42 | 0.48 | -0.07 | 0.13 | -0.03 | -0.01 |

82. Для NHCOCH_3 значения σ_{p}^0 , σ_{p}^- , σ_{p}^+ , σ_{p}^- , σ_{M} равны -0.60, 0.00, 0.00, +0.03, +0.21. Какое значение какой константе соответствует?

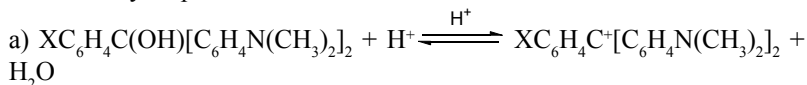
83. Ниже приведены четыре химические реакции и четыре значения реакционного параметра ρ :

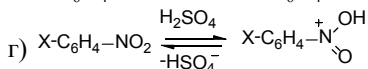


$$\rho = +2.45; +0.75; -2.39; -7.29$$

Какое из значений ρ какой реакции соответствует? С каким типом σ -констант лучше корреляция в каждом случае?

84. Для приведенных ниже реакций наблюдались следующие величины ρ (в скобках указаны типы σ -констант, дающие лучшую корреляцию): -3.27 (σ), -2.00 (σ^-), -1.83 (σ^+), +2.00 (σ), +2.36 (σ^-). Какие значения соответствуют реакциям а-д?



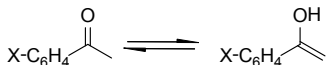
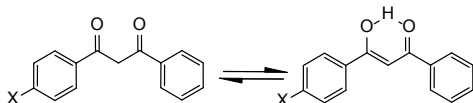
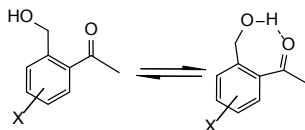
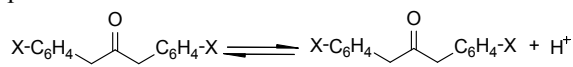


85. Каким заместителям соответствуют σ -константы 1–6?

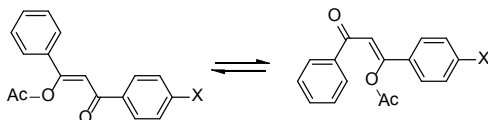
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| $\sigma_m(\text{X})$ | -0.14 | 0.07 | 0.48 | 0.60 | 0.70 | 0.75 |
| $\sigma_p(\text{X})$ | -0.22 | -0.15 | 0.28 | 0.59 | 0.76 | 0.86 |

X = SOCHF₂, SO₂CHF₂, P(CF₃)₂, OC₂H₅, NHCOOC₂H₅, циклогексил.

86. Какими корреляционными уравнениями описываются следующие равновесия:



87. Каков знак ρ , с какими константами заместителей лучше корреляция для следующего равновесия?

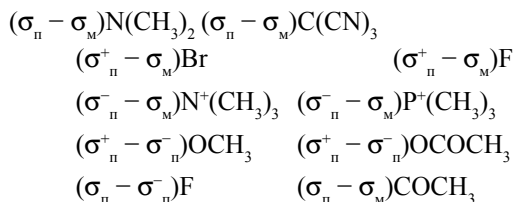


88. Каким заместителям соответствуют σ -константы 1–6?

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------|------|------|------|------|-------|-------|
| σ_p | 1.11 | 0.72 | 0.54 | 0.06 | -0.07 | -0.83 |
| σ_m | 1.10 | 0.60 | 0.67 | 0.21 | -0.29 | -0.21 |

X = -N(CH₃)₂, -N(C₆H₅)₂, -ICl₂, -OCN, -SO₂CN, -NH₂CN

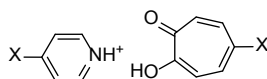
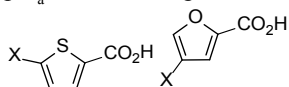
89. Поставьте знак неравенства:



90. Предложите способ измерения $\sigma_{\text{м}}$ и $\sigma_{\text{п}}$ для $-\text{O}^-$.

91. Расположите в порядке увеличения $\sigma_{\text{м}}$, $\sigma_{\text{п}}$, $\sigma_{\text{п}}^+$, $\sigma_{\text{п}}^-$ для $-\text{P}(\text{CH}_3)_2$.

92. С каким типом σ -констант заместителей X наблюдается корреляция $\text{p}K_{\text{а}}$ в каждой серии:



93. С каким типом σ -констант заместителей X наиболее вероятна корреляция $\text{p}K_{\text{а}}$ для $\text{CH}_2=\text{CXCOOH}$?

94. Степень диссоциации какой кислоты в воде будет больше: бензойной или пара-аминобензойной (при равных концентрациях, скажем 0.01 моль/л)?

$$\text{p}K_{\text{а}} \text{ бензойной кислоты} = 4.2$$

$$\text{p}K_{\text{а}} (\text{PhNH}_3^+) = 3.5$$

$$\sigma_{\text{пара NH}_2} = -0.60$$

$$\sigma_{\text{пара NH}_3^+} = 1.70$$

$$\sigma_{\text{пара COOH}} = 0.45$$

$$\sigma_{\text{пара COO}^-} = 0$$

V. Влияние растворителей на реакционную способность

Для диссоциации карбоновых кислот в воде ΔH° мало отличаются друг от друга и по значениям близки к нулю. Таким образом, диссоциация карбоновых кислот практически термонеутральна. Уменьшение $\text{p}K_{\text{а}}$ при переходе от уксусной кислоты к трифторуксусной кислоте с 4.76 до 0.23, таким образом, целиком связано с энтропийным членом ($-\text{T}\Delta\text{S}^\circ$). Величина ΔS° зависит от того, в какой степени диссоциирована кислота и как ионы и недиссоциированная форма кислоты нарушают структуру воды и способствуют ее дальнейшему упорядочению благодаря тому, что вокруг ионов образуется сольватная оболочка.

В случае диссоциации фенолов в воде ΔH° сильно уменьшается при переходе от незамещенного фенола к пикриновой кислоте благодаря стабилизации фенолят ионов за счет акцепторных заместителей. Энтропия также становится менее отрицательной. В результате кислотность фенолов изменяется в достаточно широком интервале.

Если рассматривать диссоциацию аммониевых ионов в водном растворе, то можно заключить, что низкая кислотность этих ионов обусловлена в первую очередь большими значениями ΔH° . Энтропийный вклад для этих процессов невелик. Поскольку в качестве реагента выступает катион, а продуктами являются катион и незаряженная молекула, достаточно эффективна сольватация как недиссоциированного иона аммония, так и продуктов реакции.

Таким образом, для карбоновых кислот и фенолов $T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ$, тогда как для аммониевых катионов $\Delta H^\circ \gg T\Delta S^\circ$.

Таблица 1. Термодинамические параметры диссоциации некоторых кислот в воде при 25 °С

| Соединение | ΔH° , ккал/ моль | ΔS° , ккал/ моль·К | ΔG° , ккал/ моль | pK_a |
|----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|--------|
| CH_3COOH | -0.2 | -21.9 | 6.3 | 4.76 |
| NCCH_2COOH | -0.19 | -14.3 | 3.3 | 2.47 |
| CHCl_2COOH | -0.1 | -0.6 | 1.7 | 1.26 |
| CF_3COOH | 0 | -1.0 | 0.3 | 0.23 |
| фенол | 5.5 | -27.2 | 13.6 | 10.00 |
| 3-нитрофенол | 4.9 | -21.8 | 11.4 | 8.36 |
| 4-нитрофенол | 4.7 | -17.1 | 9.8 | 7.15 |
| 2,4-динитрофенол | 2.6 | -9.8 | 5.5 | 4.09 |
| пикриновая кислота | -1.5 | -6.0 | 0.3 | 0.71 |
| EtNH_3^+ | 13.7 | -3.1 | 14.6 | 10.68 |
| NH_4^+ | 12.5 | -0.5 | 12.6 | 9.25 |
| PhNH_3^+ | 7.4 | 3.7 | 6.3 | 4.60 |

Изменение реакционной способности соединений при переходе от одного растворителя к другому может быть связано с разными причинами, из них главными являются: 1) различие в полярности растворителей (различие в диэлектрической проницаемости растворителей ϵ); 2) специфическая сольватация (учесть наряду с полярностью и специфическую сольватацию можно с помощью ионизирующих констант растворителя Y из уравнения Грюнвальда–Уинштейна).

Известно, что в воде уксусная кислота почти в 3 раза сильнее иона пиридиния, а в метаноле ион пиридиния оказывается в 12000 раз более сильной кислотой. Значения pK_a иона пиридиния не сильно изменяются при переходе от воды к метанолу, однако кислотность уксусной кислоты при этом уменьшается на 5 порядков. Это связано с влиянием диэлектрической проницаемости растворителя.

Таблица 2. Значения кислотности соединений в разных растворителях при 25 °С

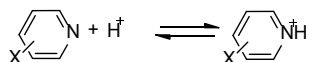
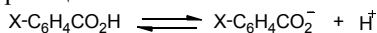
| Соединения | pK_a в воде | pK_a в метаноле |
|------------------|---------------|-------------------|
| CH_3COOH | 4.76 | 9.6 |
| катион пиридиния | 5.21 | 5.55 |

При диссоциации уксусной кислоты из нейтральной молекулы образуются два иона, поэтому уменьшение полярности растворителя сильно влияет на диссоциацию.

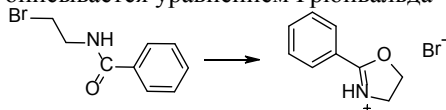
В процессе диссоциации иона пиридиния образуется H^+ и нейтральная молекула пиридина. В левой и правой части равновесия находится по одному иону, поэтому изменение полярности растворителя не приводит к сильному изменению кислотности.

Вопросы и задачи:

95. Как изменится p при переходе от CH_3OH к C_2H_5OH для следующих реакций:



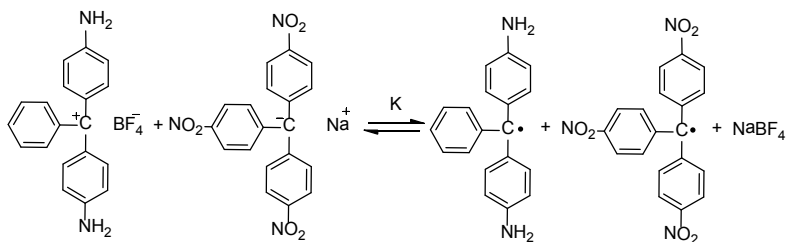
96. Зависимость скорости приведенной ниже реакции от растворителя описывается уравнением Грюнвальда–Уинстейна.



Какое значение m кажется вам наиболее правдоподобным?

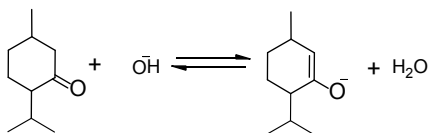
0.5 0.0 1.0 1.5 -0.5 -1.0 -1.5

97. В растворе существует следующее равновесие:

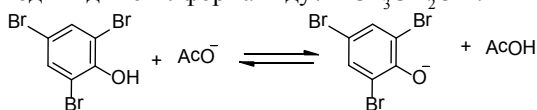


Как изменится K при переходе от ТГФ к сульфолану в качестве растворителя?

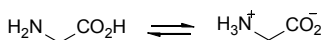
98. Для приведенного равновесия в смеси диметилсульфоксид/вода 70:30 константа равновесия равна 1. Как она изменится при переходе к чистому ДМСО? К чистой воде?



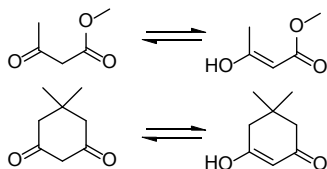
99. Как изменится константа приведенного равновесия при переходе от воды к диметилформамиду? к $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$?



100. Как изменится при переходе от H_2O к CH_3SOCH_3 положение равновесия:

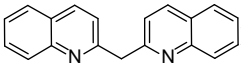


101. Рассматриваются равновесия



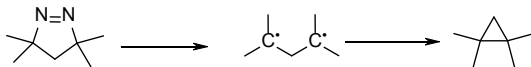
| | Растворитель | | |
|--------------|-----------------------------------|----------------------------|------------------------|
| % енолизации | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | CH_3COCH_3 | CH_3OH |
| А | 7 | 81 | 95 |
| Б | 28 | 11.5 | 6.5 |

Какому равновесию соответствует А и Б?

102. Соединение  растворяют в EtOH или в C₇H₁₆.

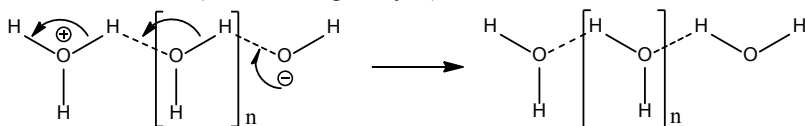
Один из этих растворов окрашен. Какой и почему?

103. Как влияет изменение полярности растворителя на скорость следующей реакции



VI. Перенос протона

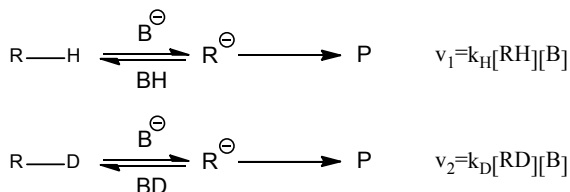
Перенос протона между атомами электроотрицательных элементов (O, N, F) происходит быстро. Например, скорость переноса протона между катионом гидроксония и OH⁻ при комнатной температуре в воде равна 1.4·10¹¹ л/моль·с, т.е. является очень быстрым процессом. Перенос протона в этой системе происходит без существенной перестройки сольватной оболочки по особому механизму. Протон смещается по цепочке молекул воды, связанных водородными связями (механизм Гроттгуса).



Таким образом, перенос протона может происходить при относительно большом расстоянии между H₃O⁺ и OH⁻. В большинстве других растворителей взаимодействие донора и акцептора протона происходит при их тесном контакте. Донор и акцептор протона при сближении образуют водородную связь, чем она прочнее, тем ниже энергетический барьер реакции.

Перенос протона от СН-кислот, как правило, осуществляется медленно, так как СН-кислоты – плохие доноры водородной связи. Относительно сильные СН-кислоты имеют функциональные группы, которые способны тем или иным способом принимать на себя электронную пару, оставшуюся на атоме углерода после отщепления протона.

На реакциях переноса протона от СН-кислот можно обнаружить кинетический изотопный эффект (КИЭ), если эта стадия является скоростьопределяющей. Кинетический изотопный эффект – это изменение скорости реакции при замене в реагирующем соединении атома элемента на его другой изотоп.



Кинетический изотопный эффект выражается через соотношение констант скоростей реакций (например, $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$). Чаще всего при изучении кинетических изотопных эффектов в реагенте меняют протий на дейтерий. Если в процессе реакции разрывается связь с атомом, который заменяется на его изотоп, то такой кинетический изотопный эффект называется первичным. Для первичного кинетического изотопного эффекта $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} > 1$ всегда, т.е. более легкий атом переносится быстрее, чем более тяжелый. Если $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1$, то кинетического изотопного эффекта не наблюдается, это может свидетельствовать о том, что стадия переноса протона не является скоростьюопределяющей.

Первичный кинетический изотопный эффект зависит как от массы атома, который переносится (Табл. 3), так и от масс атомов, с которыми он связан (Табл. 4), а также от температуры (Табл. 4) и положения переходного состояния по координате реакции. Чем ближе переходное состояние по координате реакции к $1/2$ (термонеutralная реакция), тем больше КИЭ. Чем ближе переходное состояние к продуктам по координате реакции (эндотермическая реакция) или к реагентам (экзотермическая реакция), тем меньше первичный кинетический изотопный эффект.

Таблица 3. Максимальные значения первичного кинетического изотопного эффекта при 25°C

| КИЭ | Максимальное значение | КИЭ | Максимальное значение |
|---------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| $k_{\text{H}}/k_{\text{T}}$ | 18 | $k_{^{14}\text{N}}/k_{^{15}\text{N}}$ | 1.045 |
| $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ | 7 | $k_{^{16}\text{O}}/k_{^{18}\text{O}}$ | 1.063 |
| $k_{^{12}\text{C}}/k_{^{13}\text{C}}$ | 1.092 | $k_{^{32}\text{S}}/k_{^{34}\text{S}}$ | 1.015 |

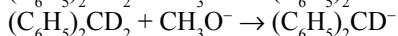
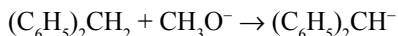
Таблица 4. Зависимость первичного КИЭ от температуры и природы связи

| Связь | T, °C | $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ | Связь | T, °C | $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ | Связь | T, °C | $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ |
|-------|-------|-----------------------------|-------|-------|-----------------------------|-------|-------|-----------------------------|
| C-H | 0 | 8.3 | N-H | 0 | 10.3 | O-H | 0 | 12.6 |
| | 25 | 6.9 | | 25 | 8.5 | | 25 | 10.6 |
| | 100 | 4.7 | | 100 | 5.5 | | 100 | 6.6 |

Вопросы и задачи:

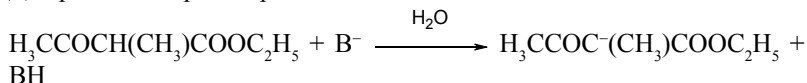
104. pK_a $O_2NCH_2COOC_2H_5$ равен 5.8. Для отрыва протона основаниями: OH^- , CH_3COO^- и $C_6H_5O^-$ наблюдались величины кинетического изотопного эффекта водорода, равные 4.6, 6.7, 7.7. Какому основанию какое значение соответствует?

105. Метилат-анион способен отрывать протон от метиленовой группы дифенилметана.



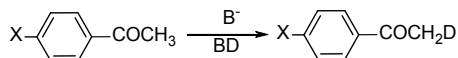
В каком растворителе k_H/k_D больше – в метаноле или диметилсульфоксиде?

106. Для реакции отрыва протона



наблюдались следующие величины k_H/k_D : 3.9, 5.2, 5.9, 6.4 для $B^- = CH_3COO^-$, $(CH_3)_3CCOO^-$, CH_2ClCOO^- , $CHCl_2COO^-$. Какому основанию какое значение соответствует?

107. Расположите в порядке роста ρ реакции



для $B^- = OD^-$, $OC_2H_5^-$, $OCH(CH_3)_2^-$.

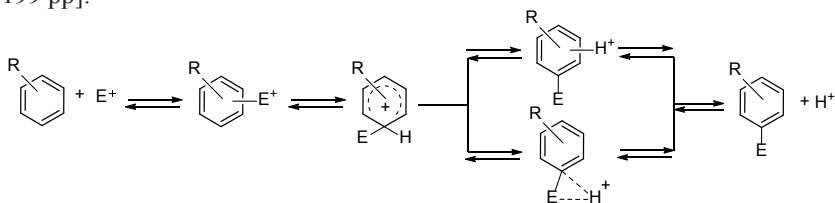
VII. Электрофильное замещение в ароматическом ряду

Введение или замена заместителей в ароматических кольцах в результате реакции электрофильного замещения является одним из важных синтетических методов органической химии. Кроме того, реакции электрофильного ароматического замещения (сокращенно S_{Ar}) относятся к наиболее хорошо изученным с механистической точки зрения видам органических реакций.

Обычно такая реакция представляет собой замену атома водорода на какую-то функциональную группу, но это не всегда так. В качестве уходящих групп могут выступать, помимо атома водорода, сульфогруппа, катионы металлов, металлорганические, алкильные и силильные группы, а также атомы галогена.

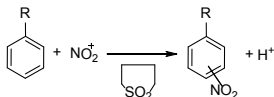
Все реакции S_{Ar} начинаются с образования электрофильной частицы. Иногда такой частицей является непосредственно реагент, но, как прави-

ло, электрофил образуется уже в реакционной смеси (например, катион нитрония при реакции нитрования нитрующей смесью). Далее происходит собственно реакция замещения. Несмотря на широкий спектр электрофилов и ароматических систем, которые могут вступать в реакцию замещения, большинство реакций S_{Ar} описываются единым механизмом. Природа скоростьопределяющей стадии и форма энергетического профиля реакции являются специфическими для отдельных реакций, но последовательность стадий и структура промежуточных соединений очень похожи в широком диапазоне реакционной способности. Это позволяет обсуждать реакции S_{Ar} с точки зрения общего механизма, который представлен на схеме [Francis A. Carey, Richard J. Sundberg. Advanced Organic Chemistry, 5th Edition. Part A: Structure and Mechanisms. 2007, NY: Springer Science+Business Media, LLC. 1199 pp]:



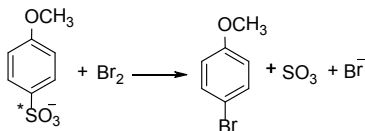
Вопросы и задачи:

- 108.** При нитровании алкилбензолов в растворе сульфолана образуется смесь изомеров:



Для толуола $k(C_6H_5CH_3)/k(C_6H_6) = 17$. Соотношение орто-, мета- и пара-нитротолуолов равно 62:3:35. Рассчитайте парциальные скорости нитрования и обсудите результаты.

- 109.** При бромировании 4-метоксибензолсульфонатного аниона наблюдается зависимость КИЭ серы от концентрации бромид-ионов:

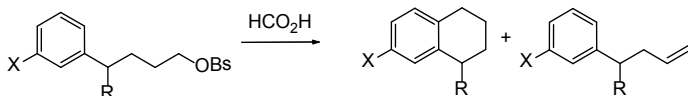


$$k^{32}/k^{34} = 1.0032 \text{ при } [Br^-] \approx 0.$$

$$k^{32}/k^{34} = 1.0143 \text{ при } [Br^-] = 6.5 \text{ M.}$$

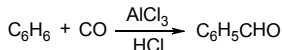
Объясните результаты эксперимента.

110. В приведенной ниже реакции наблюдается образование смеси двух продуктов:

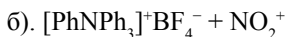
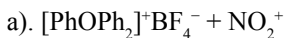


Как зависит соотношение продуктов от природы заместителя X?

111. Предложите механизм реакции:

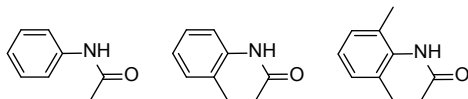


112. Ориентация в приведенных ниже реакциях различна:



Предскажите направление нитрования в случае а) и б). Объясните.

113. Ацетанилиды

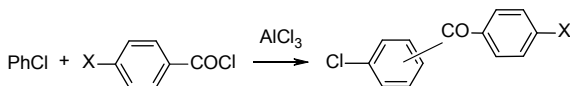


хлорируются в положение 4 с относительными скоростями 2000; 500;

1. Какому соединению какая скорость соответствует?

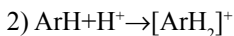
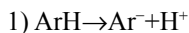
114. В каком случае скорость нитрования изменится больше: при переходе от $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ к $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ или от $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ к $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$?

115. Как зависит соотношение орто- и пара-изомеров от природы заместителя X в реакции:



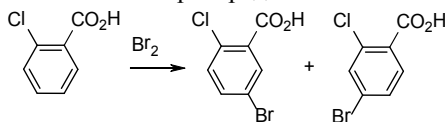
116. Как изменится скорость нитрования и соотношение изомеров в ряду $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$?

117. Для какой реакции переход от ArH = бензол к ArH = нафталин приведет к большему изменению энтальпии реакции?

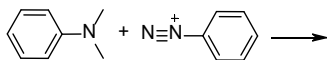


118. Как зависит от pH соотношение изомерных моноклоридов, образующихся при хлорировании $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$?

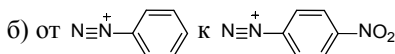
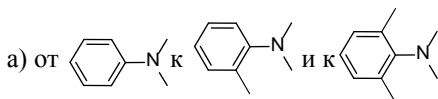
119. Как зависит от pH среды соотношение продуктов бромирования?



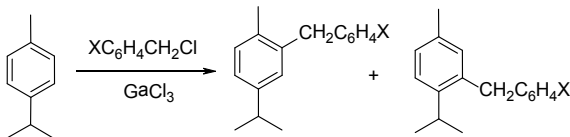
120. Как изменится скорость реакции



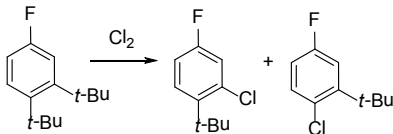
при переходе



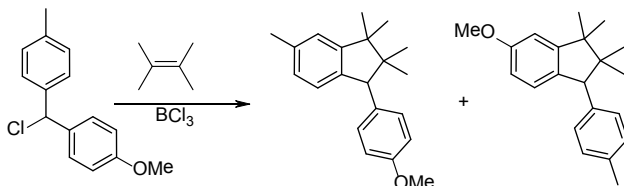
121. Как изменится соотношение продуктов при переходе от $\text{X} = \text{H}$ к CN ?



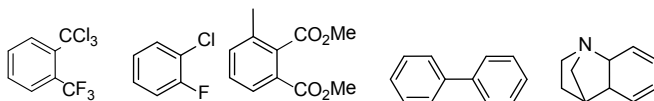
122. Какой изомер получается в большем количестве?



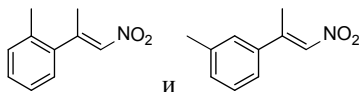
123. Какой продукт образуется в большем количестве?



124. Куда преимущественно нитруются следующие соединения:



125. Сравните скорости нитрования



VIII. Реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду

Нуклеофильное замещение в алифатических системах занимает важное место в органической химии. В этих реакциях нуклеофил, имеющий неподеленную пару электронов, взаимодействует с положительным или частично положительным зарядом на алифатическом атоме углерода, замещающая уходящую группу. Электронная пара нуклеофила (Nu) атакует субстрат (R–LG), образуя новую связь, в то время как уходящая группа (LG) удаляется с электронной парой. Продуктом реакции является R–Nu. Как правило, нуклеофил представляет собой электрически нейтральную или отрицательно заряженную частицу, тогда как субстрат обычно является нейтральным или положительно заряженным. Случаи положительно заряженных нуклеофилов и отрицательно заряженных электрофилов в органической химии практически не описаны, такие ситуации возможны для координационных соединений и сложных (прежде всего, биологических) молекул.

В органической химии тремя основными механизмами реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду являются S_N1 , S_N2 и S_Ni (мономолекулярное, бимолекулярное или внутримолекулярное, соответственно). Анион-радикальный механизм $S_{RN}1$ при замещении в алифатическом ряду встречается очень редко, поэтому здесь он рассмотрен не будет.

Реакции S_N1 включают две стадии: первоначальный гетеролитический разрыв связи R–LG с образованием R^+ и LG^- и последующее связывание нуклеофила с образовавшимся R^+ . Реакция протекает по механизму S_N1 , как правило, в тех случаях, когда образующийся катион R^+ достаточно стабилен или центральный атом углерода субстрата окружен объемными группами (при этом уменьшаются их неблагоприятные стерические взаимодействия между собой).

Уравнение скорости для этого процесса выглядит следующим образом:

$$v = k[R-LG]$$

Скоростьлимитирующей стадией обычно является гетеролитический

разрыв связи R–LG. Следовательно, чем лучшая уходящая группа содержится в субстрате, тем выше скорость реакции. Галогениды и другие анионы сильных кислот являются хорошими уходящими группами, в то время как гидроксильная, алкоксильная или амидная группы, не говоря уже о гидриде и алкильном анионе, относятся к плохим уходящим группам. Поскольку при механизме S_N1 существует положительно заряженный интермедиат, громоздкие группы могут стабилизировать заряд посредством резонанса и распределения заряда. Вследствие того, что образуется плоский карбокатион, в таких реакциях наблюдается полная или частичная рацемизация. Для реакций, протекающих по механизму S_N1 , рекомендуется использовать протонный растворитель – воду или спирты, которые способны эффективно стабилизировать образующийся анион за счет образования водородных связей. Сольватация же нуклеофила не имеет значения, поскольку нуклеофил не участвует в скоростилимитирующей стадии.

В отличие от реакций, протекающих по механизму S_N1 , в реакции, протекающей по механизму S_N2 , образование новой связи Nu–R происходит одновременно с разрывом связи R–LG. Такой процесс не обязательно должен быть строго синхронным, в зависимости от природы нуклеофила и уходящей группы образование связи Nu–R может опережать разрыв связи R–LG или наоборот. В кинетическом уравнении присутствуют две концентрации веществ, которые влияют на скорость реакции: субстрат и нуклеофил. Уравнение скорости для этой реакции таково:

$$v = k[R-LG][Nu].$$

Из этого очевидно, что важными факторами, которые влияют на скорость реакции S_N2 , являются концентрация атакующей частицы и ее нуклеофильность. Для реакции S_N2 лучше всего использовать апротонные растворители, такие как, например, ацетон, ДМФА или ДМСО. В протонных растворителях происходит специфическая сольватация нуклеофила (обычно, достаточно жесткой частицы) за счет образования водородных связей, что может сильно снижать его нуклеофильность.

Как и для механизма S_N1 , при протекании реакции по бимолекулярному механизму легкость отщепления уходящей группы облегчает процесс. Но чувствительность к этому фактору в данном случае меньше, так как меньше степень разрыва связи R–LG в переходном состоянии.

Вследствие того, что на лимитирующей стадии реакции нуклеофилу необходимо подойти к реакционному центру в тот момент, когда уходящая группа еще находится при нем, в этом типе реакций стерическая загруженность реакционного центра и нуклеофила играют значительную роль. Важно отметить, что нуклеофил подходит с противоположной стороны от уходящей группы, и в процессе реакции происходит обращение конфигурации

при четвертичном атоме углерода, выступающим реакционным центром. Поскольку на всем протяжении реакции атом углерода частично связан как с нуклеофилом, так и с уходящей группой, для реакций, протекающих по механизму S_N2 перегруппировки не характерны: нуклеофил будет связываться с тем же углеродом, к которому была присоединена уходящая группа.

Механизм S_Ni осуществляется для субстратов, которые содержат, помимо уходящей группы, другие нуклеофильные центры, такие как атомы серы, кислорода или азота, способные внутримолекулярно нуклеофильно замещать уходящую группу с образованием трехчленного, пятичленного или шестичленного цикла. Такое внутримолекулярное замещение является в данном случае скоростьюопределяющей стадией, и кинетическое уравнение выглядит так же, как и для реакции S_N1 :

$$v = k[R-LG]$$

При механизме S_Ni реакция сопровождается сохранением конфигурации при реакционном центре, так как изначально конфигурация обращается при замыкании цикла, а затем вновь обращается при атаке нуклеофила и раскрытии цикла. Субстраты, в которых на первоначальной стадии потенциально может образовываться четырехчленный цикл, внутримолекулярному замещению обычно не подвергаются, так как образование таких циклов невыгодно ни с точки зрения энтропии (как при образовании трехчленного цикла), ни из соображений энтальпии (как для пяти- и шестичленных циклов).

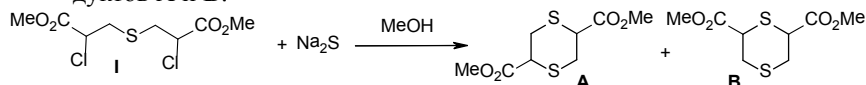
Вопросы и задачи:

126. N-Хлор-N-*трет*-бутиланилин



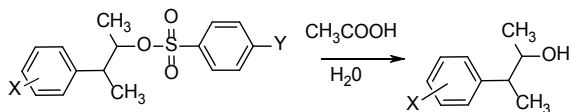
изомерных продукта состава $C_{11}H_{17}ON$. Каково их строение? Предложите механизм реакции.

127. Приведенная ниже реакция протекает с образованием смеси двух продуктов А и В:

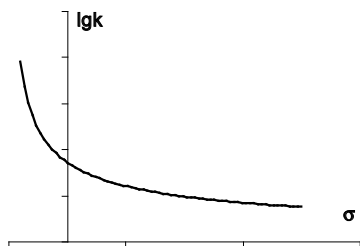


При этом скорость реакции не зависит от $[Na_2S]$. Какой из продуктов образуется в большем количестве?

128. Скорость приведенной ниже реакции была изучена для ряда заместителей X при нескольких различных заместителях Y:

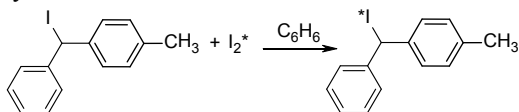


Зависимость $\lg k$ от σ_x для $\text{Y} = \text{Br}$ имеет следующий вид:



Как она изменится при переходе от $\text{Y} = \text{Br}$ к $\text{Y} = \text{NO}_2$?

- 129.** Кинетическое изучение приведенной ниже реакции изотопного обмена йода в фенил-(4-толил)-йодметане (RI) показало следующие результаты:

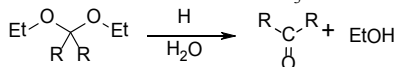


$$v = k_1[\text{RI}][\text{I}_2] + k_2[\text{RI}][\text{I}_2]^2, \quad k_1 \ll k_2$$

$$\lg(k_{2,\text{X}}/k_{2,\text{H}}) = -5.2\sigma^+ (t = 0^\circ\text{C}).$$

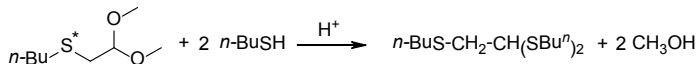
Предложите механизм реакции.

- 130.** Ацеталь ацетона ($\text{R} = \text{CH}_3$) подвергается гидролизу в кислой среде:



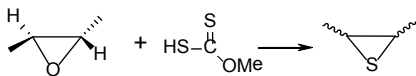
Как изменяется скорость реакции при переходе от $\text{R} = \text{CH}_3$ к $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$?

- 131.** Взаимодействие приведенного ниже метилаля с бутилсульфидом протекает по уравнению:



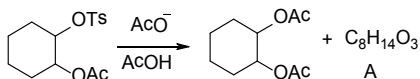
Где находится изотопная метка в конечном продукте?

- 132.** Приведенная ниже реакция протекает с образованием преимущественно одного стереоизомера:



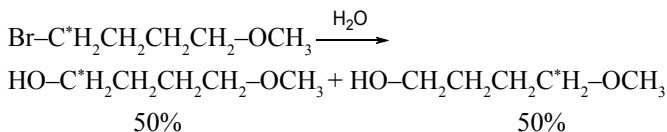
По какому механизму идет реакция? Какова стереохимия конечного продукта?

- 133.** В уксусной кислоте протекает реакция сольволиза:



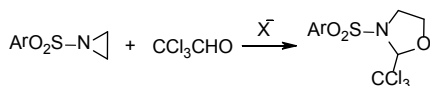
Оба стереоизомера исходного эфира превращаются в один и тот же стереоизомер продукта. Какова его стереохимия? Какой стереоизомер исходного соединения реагирует быстрее? Каково строение продукта A?

- 134.** Приведенная ниже реакция протекает с перераспределением изотопной метки:



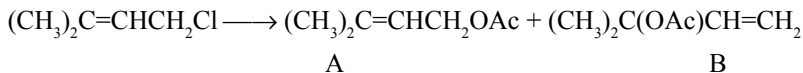
Объясните.

- 135.** Приведенная ниже реакция катализируется неким анионом X⁻:



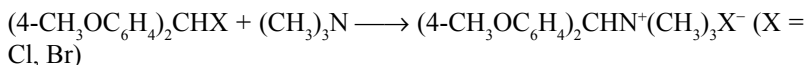
Какой продукт будет образовываться при замене CCl₃CHO на O=C=S? На RN=C=S? Какие X⁻ хорошо катализируют реакцию?

- 136.** Реакция ацетолита 4-хлор-2-метилбут-2-ена может протекать с образованием двух продуктов (A и B):



В каких условиях A/B ≈ 1? A/B >> 1?

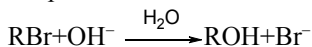
- 137.** Как изменится скорость реакции



при переходе от бензола к диметилформамиду в качестве растворителя, и для какого галогенида это изменение больше?

138. Как меняется скорость реакции $(C_6H_5)_2CClC_6H_4X + CH_3OH \longrightarrow (C_6H_5)_2C(OCH_3)C_6H_4X$ в ряду $X = 4-F, 4-Cl, 4-Br, H$? Как изменяется скорость при переходе от CH_3OH к C_2H_5OH ?

139. Гидролиз алкилбромидов приводит к образованию соответствующих спиртов:



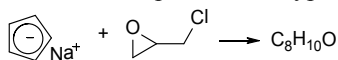
Как скажется на скорости образования спирта добавление

а) 0.1 м/л $(C_4H_9)_4N^+Br^-$

б) 0.1 м/л $(C_4H_9)_4N^+J^-$

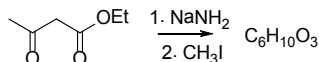
для $R = C_2H_5$ и для $R = (C_6H_5)_2CH$?

140. Взаимодействие эпихлоргидрина с избытком натриевой соли циклопентадиена протекает по уравнению:



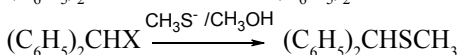
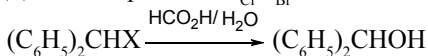
В продукте реакции есть трехчленный цикл и гидроксильная группа. Каково его строение и как он образуется?

141. В реакции

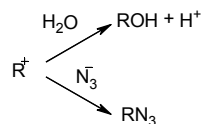
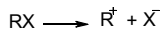


образуются различные изомерные продукты при изменении соотношения ацетоуксусный эфир/амид натрия (1:1 или 1:2). Каково их строение?

142. Для какой реакции k_{Cl}/k_{Br} больше:



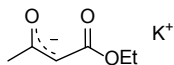
143. Изучается следующий процесс:



Какого изменения соотношения RN_3/ROH можно ожидать при изменении структуры R, ускоряющем процесс, если $v = k[RX]$?

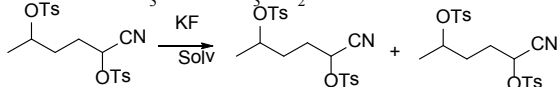
144. Как из оптически активного спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ получить бромид, имеющий ту же конфигурацию?

145. Как изменится соотношение продуктов алкилирования енолята

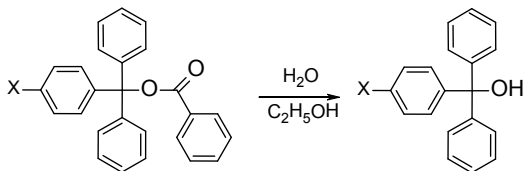


при переходе от CH_3I к $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$?

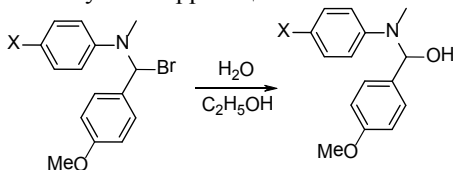
146. Как изменится соотношение продуктов при переходе от $\text{Solv} = \text{CH}_3\text{CN}$ к $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$?



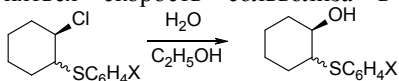
147. Как меняется скорость реакции в ряду $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$?



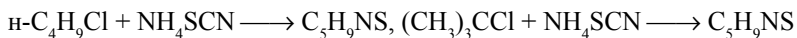
148. Каков знак ρ в приведенной ниже реакции? С каким типом σ -констант лучше корреляция?



149. Какова стереохимия продукта для цис- и транс-хлорсульфидов? Какой из них сольволизуется быстрее? Как будет меняться скорость сольволиза в ряду $\text{X} = 4\text{-CH}_3\text{O}, \text{H}, 4\text{-NO}_2$?

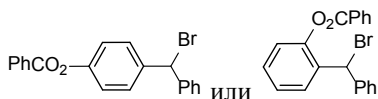


150. Какова структура основного продукта в следующих реакциях:



151. Предложите механизмы гидролиза $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CHNClCH}_3$ в кислой и щелочной среде? Какие продукты будут получаться?

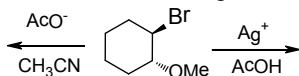
152. Какое соединение легче замещает бром при сольволизе в уксусной кислоте:



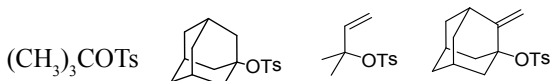
Почему?

- 153.** При взаимодействии $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ с $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ в кислой среде образуются два изомерных соединения состава $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}_3$. Каково их строение? Какое из них образуется в большем количестве?

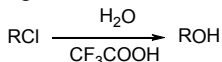
- 154.** Различается ли стереохимия продуктов?



- 155.** Расположите приведенные ниже соединения в порядке роста скорости сольволиза:



- 156.** Расположите соединения в порядке увеличения эффекта общего иона в реакции



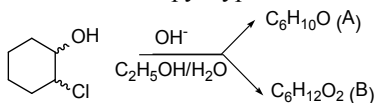
$\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}, (4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{C}.$

- 157.** Расположите субстраты в порядке уменьшения влияния добавок $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ на скорость гидролиза:

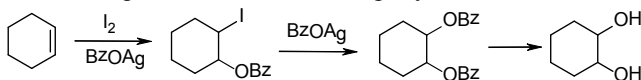
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}; (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}; (\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

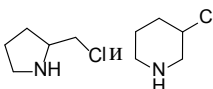
- 158.** Субстраты RCl реагируют со смесью $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}/\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$ (1:1). Как изменится соотношение продуктов при переходе от $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ к $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$?

- 159.** Как зависит направление реакции от стереохимии исходного соединения? Какова структура А и В?



- 160.** Какова стереохимия конечного продукта?



161. Соединения  при взаимодействии с цианид-ионом

дают один и тот же продукт состава $C_6H_{10}N_2$. Каково его строение? Предложите механизм реакции.

IX. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду

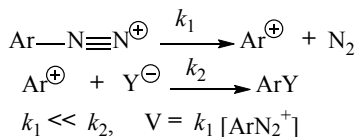
Существуют четыре основных механизма нуклеофильного замещения в карбоциклических ароматических системах:

- через образование арильного катиона (S_N1),
- по механизму присоединения-отщепления (через образование комплекса Мейзенгеймера, S_NAr),
- по механизму отщепления-присоединения (кине-замещение, ариновый механизм),
- по анион-радикальному механизму ($S_{RN}1$).

S_N1 . Первый из этих механизмов, связанный с образованием арильного катиона, реализуется крайне редко т.к. образование арильного карбокатиона менее выгодно, чем алкильного. Причины этого следующие:

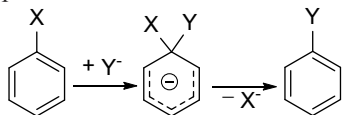
- Вакантная орбиталь катионного центра не перекрывается ни с ароматической π -системой, ни с орбиталями соседних C–H-связей, что препятствует какой-либо ее стабилизации;
- Вакантная орбиталь катионного центра имеет гибридизацию sp^2 , а не p.
- Не происходит изменения геометрии, уменьшающего стерическое отталкивание между заместителями.
- Невозможно содействие растворителя нуклеофильное (то есть образующийся катион хуже сольватируется).

На практике это приводит к тому, что такой механизм может реализовываться только при реакциях арильдиазониевых катионов, когда уходящей группой является очень стабильная молекула азота. При этом реакция подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка по субстрату и общего первого порядка, а скоростьопределяющая стадия – образование арильного катиона:



S_NAr . Замещение через образование комплекса Мейзенгеймера, S_NAr , является наиболее распространенным механизмом нуклеофильного заме-

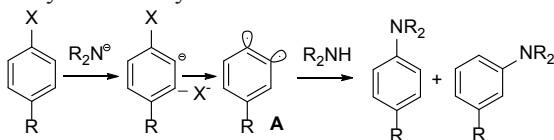
щения в ароматическом ядре. Механизм замещения двухстадийный, с образованием анионного интермедиата, в котором заряд делокализован по бывшей ароматической системе:



Для взаимодействия с нуклеофилом используется одна из вакантных π^* -орбиталей. Если атака происходит в положение, занимаемое потенциальной уходящей группой, может произойти вторая стадия, при которой элиминирует уходящая группа. Чаще всего первая стадия определяет скорость реакции, но иногда – в случае образования очень стабильного интермедиата или наличие очень плохой уходящей группы – при которых вторая стадия становится скоростьюопределяющей. Так как интермедиат является изoeлектронным с пентадиенильным анионом, его сильно стабилизируют электроноакцепторные заместители в орто- или пара-положении относительно положения входящего нуклеофила. Самый мощный эффект оказывает нитрогруппа; трифторметил-, циано- и карбонильная группы также благоприятствуют замещению. В случае, если заместителем является атом галогена, его активирующего акцепторного влияния недостаточно, и полигалогенароматические углеводороды реагируют по такому механизму лишь в случае наличия нескольких атомов галогена в орто- или пара-положении к уходящей группе. При отсутствии электроноакцепторных заместителей такой механизм не реализуется.

Одним из наиболее характерных признаков протекания нуклеофильного замещения по механизму S_NAr является порядок реакционной способности замещения галогена ($F > Cl > Br > I$) обратный по отношению к обычно наблюдаемому в реакциях замещения в галогенидах.

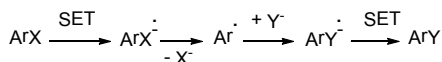
Отщепление-присоединение. Если в субстрате отсутствуют активирующие электроноакцепторные заместители, замещение может происходить по ариновому механизму:



Для образования промежуточного дегидробензола А (который на самом деле является не производным ацетилена, а бирадикалом) не требуется активация субстрата, но реакция протекает в более жестких условиях, чем при S_NAr . Обычно такой механизм реализуется для таких основных нуклеофилов, как гидроксид или алкоголяты (при повышенной температуре) или ами-

ды. В результате последующего взаимодействия А с амином или спиртом из несимметричного бирадикала образуется смесь продуктов, что необходимо учитывать при проведении синтеза.

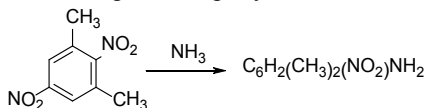
S_{RN}1. Этот механизм также не требует активации сильными электроноакцепторными заместителями, хотя значения реакционного параметра ρ при протекании замещения по этому механизму положительны. Ключевой особенностью реакции является образование анион-радикала арилгалогенида с последующей его фрагментацией и взаимодействием образовавшегося арильного радикала с нуклеофилом:



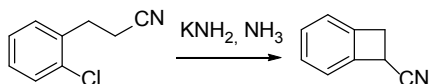
Этот процесс может осуществляться либо как цепной (инициируемый одноэлектронными восстановителями или фотохимически), либо как нецепной (протекающий в клетке растворителя с первоначальным переносом электрона от нуклеофила). И в том, и в другом случае промежуточное образование радикальной частицы определяет круг субстратов и нуклеофилов, способных взаимодействовать подобным образом. Главное требование и к субстрату, и к нуклеофилу – значительная поляризуемость. Иными словами, в рамках концепции ЖМКО субстрат и нуклеофил должны быть достаточно мягкими. Признаками такого механизма являются «обычный» порядок реакционной способности арилгалогенидов в зависимости от природы галогена ($\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$), значительно бóльшая активность галогеннафталинов по сравнению с галогенбензолами, сравнительно слабая чувствительность к стерическим затруднениям в субстрате и к электронному влиянию заместителей. Часто реакция ингибируется добавлением одноэлектронного акцептора (например, нитробензола).

Вопросы и задачи:

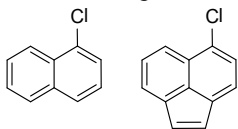
162. Каково строение продукта:



163. Предложите механизм реакции.

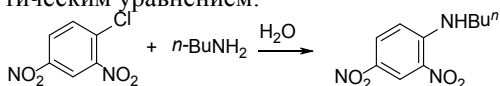


164. Одно из изображенных ниже соединений не реагирует с $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а другое дает продукт замещения. Предскажите, для какого соединения реакция идет, и объясните почему.



165. $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ реагирует с F^- или $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Для какой реакции изменение скорости больше при переходе от $\text{pH}=7$ к $\text{pH}=10$?

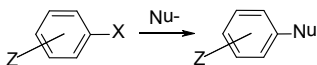
166. Скорость приведенной ниже реакции описывается следующим кинетическим уравнением:



$$v = k_1[\text{I}][\text{II}] + k_2[\text{I}][\text{II}]^2 + k_3[\text{I}][\text{II}][\text{OH}^-]$$

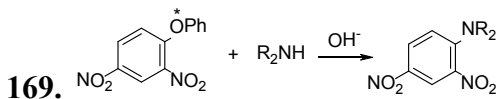
Расположите k_1 , k_2 и k_3 в порядке увеличения.

167. В реакциях $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ относительная реакционная способность субстратов обычно зависит от того, какая стадия реакции является скоростьюопределяющей.

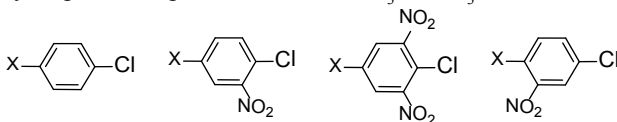


Для каких уходящих групп X относительная реакционная способность приведенных выше ароматических соединений с различными заместителями Z не будет меняться при смене скоростьюопределяющей стадии? Приведите примеры.

168. Как зависит k^{16}/k^{18} от $[\text{OH}^-]$ в приведенной ниже реакции?

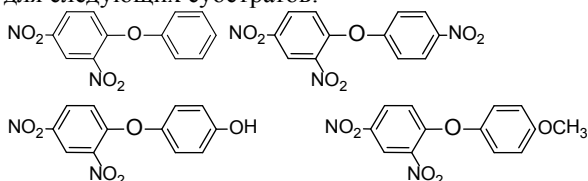


169. Ниже приведены четыре серии различных арилхлоридов, являющихся субстратами в реакции $\text{ArCl} + \text{CH}_3\text{O}^-/\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{ArOCH}_3$:



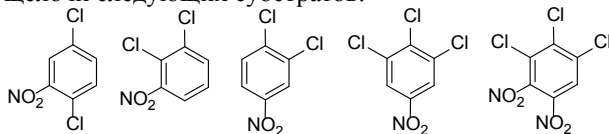
Также приведены четыре значения реакционного параметра $\rho = 3.1$; 6.6; 3.9; 5.8. Какой серии соответствует каждое значение ρ ?

- 170.** В каком порядке изменяется скорость замещения с участием $C_2H_5O^-$ для следующих субстратов:

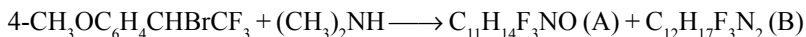


Как изменится скорость при переходе от C_2H_5OH (абс) к C_2H_5OH/H_2O ?

- 171.** Какие продукты образуются при нагревании с водными растворами щелочи следующих субстратов:

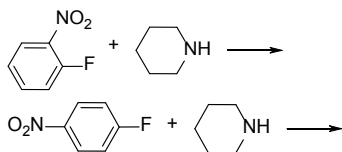


- 172.** Каково строение А и В:



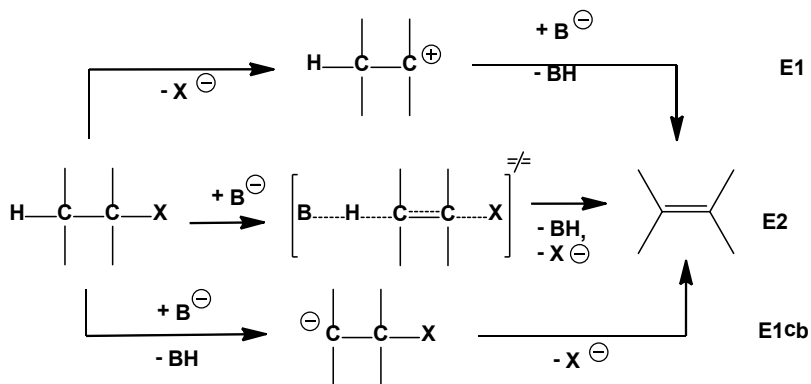
По какому механизму они образуются? Как изменится скорость процесса и соотношение А/В при переходе к $4-CH_3OC_6H_4CHICF_3$? (Учесть, что $4-CH_3OC_6H_4CH_2CF_3$ стабилен в условиях реакции).

- 173.** Какая из реакций более чувствительна к смене растворителя с бензола на метанол?



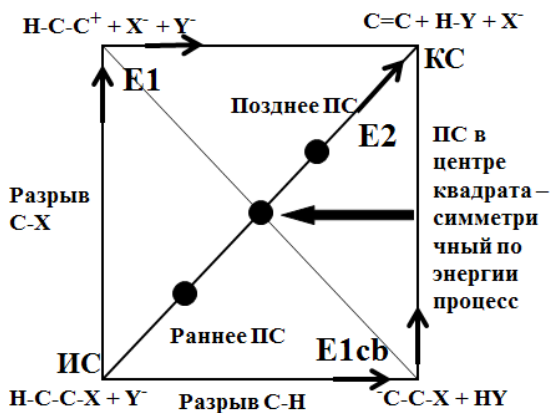
Х. Реакции нуклеофильного β -отщепления

Большинство реакций β -отщепления малых молекул в органической химии происходят гетеролитически под действием нуклеофильных реагентов (оснований). Классическим примером такой реакции является дегидрогалогенирование алкилгалогенидов под действием алкоголятов щелочных металлов. Ниже приведены три основных механизма нуклеофильного β -отщепления в алифатических системах:



В механизме E1 скоростьопределяющей стадией является мономолекулярная ионизация субстрата с образованием промежуточного карбкатиона, то есть тот же процесс, что и в механизме нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}1$, поэтому такое отщепление называется карбкатионным. Различие с реакцией $\text{S}_{\text{N}}1$ заключается в том, что в реакции элиминирования происходит отщепление протона. Механизм E2 является согласованным и включает бимолекулярное ПС (переходное состояние), в котором отщепление протона в β -положении к уходящей группе сопровождается одновременным отщеплением уходящей группы. Механизм E1cb, как и E1, включает в себя два этапа, но порядок отщепления обратный. Депротонирование с образованием карбанионного интермедиата предшествует отрыву уходящей группы. Механизмы E1cb могут быть подразделены на E1cb неравновесный и E1cb предравновесный (в зависимости от того, является ли стадия образования промежуточного карбаниона скоростьопределяющей или нет). Если анион образуется обратимо (E1cb предравновесный), то может быть обнаружен обмен протонов с растворителем. Если образование карбаниона является скоростьопределяющей стадией (E1cb неравновесный), то этого не происходит.

То, по какому из этих механизмов будет протекать отщепление, определяется, прежде всего, легкостью разрыва связи $\text{C}-\text{X}$ в условиях процесса. Чем лучшей уходящей группой является X , тем меньше система нуждается в предварительном «стимулировании» путем отрыва протона из β -положения и тем более катионоподобным становится переходное состояние. Разумеется, на этом сказывается не только природа уходящей группы и структура субстрата, но и условия реакции. Схематично это может быть изображено с помощью следующей проекции поверхности потенциальной энергии:

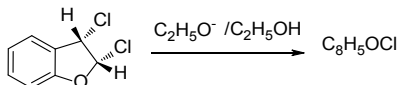


В нижнем левом углу квадрата изображено исходное состояние, а в правом верхнем – конечное. Предположим, что некий субстрат реагирует по механизму E2, причем реакция идет строго согласованно (степень разрыва связей C–X и C–H в ПС одинакова). Этому случаю соответствует диагональ квадрата. Тогда любое изменение структуры субстрата, природы уходящей группы или условий реакции (например, растворителя), приводящее к стабилизации верхнего левого угла (то есть к облегчению диссоциации субстрата на карбокатион и анион уходящей группы) будет сдвигать переходное состояние в карбокатионную область, очень быстро приводя к протеканию реакции по механизму E1. Соответственно, все факторы, способствующие отрыву протона и стабилизирующие состояние, изображенное в нижнем правом углу (например, увеличение силы основания или стабилизация карбаниона) будут делать переходное состояние все более карбанионным. В пределе реакция придет к механизму E1cb.

Вопросы и задачи:

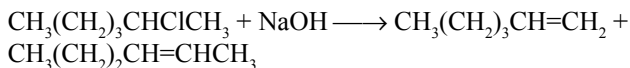
174. Скорость приведенной ниже реакции описывается следующим кинетическим уравнением:

$$v = k[\text{субстрат}][\text{EtO}^-]$$

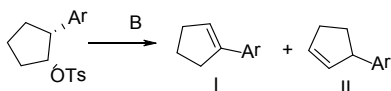


Каково строение продукта? Изменится ли его строение при проведении реакции отщепления в CH_3COOH ?

175. Как изменится соотношение продуктов приведенной ниже реакции при переходе от этанола к диметилформамиду в качестве растворителя?

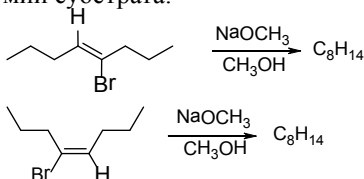


176. Для получения олефина из алкилтозилата можно применять различные основания В:



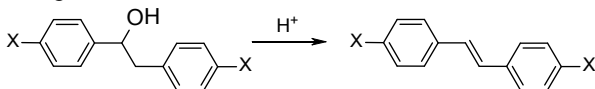
Как изменится соотношение продуктов при переходе от $\text{B} = t\text{-BuOK}/t\text{-BuOH}$ к $\text{B} = t\text{-BuOK}/t\text{-BuOH}/18\text{-Краун-6}$? В каком случае $|\rho|$ будет больше (для образования I)?

177. Строение продуктов приведенной ниже реакции зависит от стереохимии субстрата:

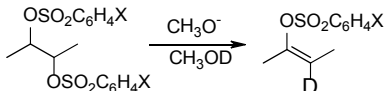


В каком случае какой продукт образуется?

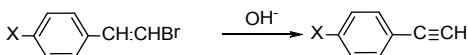
178. Каким корреляционным уравнением описывается скорость следующей реакции:



179. Каким корреляционным уравнением описывается скорость следующей реакции:



180. Скорость приведенной ниже реакции может зависеть от стереохимии субстрата:

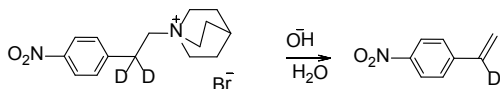


Какое значение $k_{\text{цис}} / k_{\text{транс}}$ следует ожидать для данной реакции при X

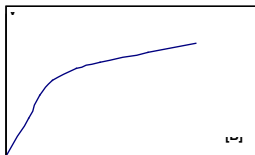
$= H (1, >1 \text{ или } <1)?$

Как изменится $k_{\text{цис}} / k_{\text{транс}}$ при переходе от $X=H$ к $X=NO_2$?

- 181.** Для приведенной ниже реакции наблюдается потеря изотопной метки в исходном соединении:



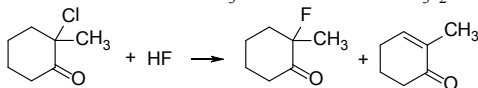
Зависимость скорости реакции от $[B^-]$ имеет следующий вид:



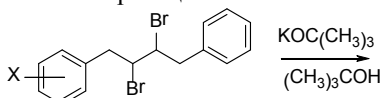
Как изменится скорость реакции при переходе от C_2H_5OH к CH_3CN ?

Как изменится вид кривой при переходе от $X = NO_2$ к $X = Cl$?

- 182.** Как изменится соотношение продуктов приведенной ниже реакции при переходе от CH_3OH к $HCON(CH_3)_2$ в качестве растворителя:

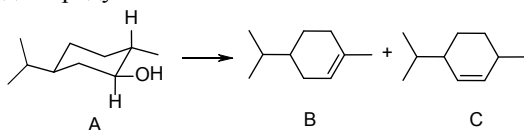


- 183.** Какой продукт будет преимущественно образовываться в приведенной ниже реакции?



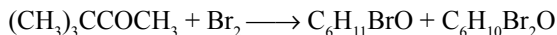
Нарисовать график зависимости k от σ_x .

- 184.** Из приведенного ниже исходного соединения А можно синтезировать два продукта – В и С:

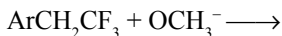
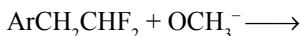
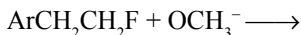


Предложите последовательность реакций, при которой с максимальным выходом образуется В, и другую, при которой с максимальным выходом образуется С.

185. Как зависит соотношение продуктов бромирования от pH (pH=5 или 9):

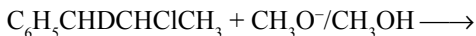


186. Ниже приведены три различных реакционных серии:

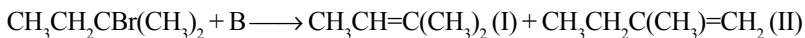


Также приведены три значения реакционного параметра $\rho = 4.04; 3.24; 3.56$. Чему равно ρ для каждой реакции?

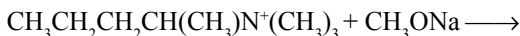
187. Для какого стереоизомера отношение транс- и цис-олефинов в приведенной ниже реакции будет больше?



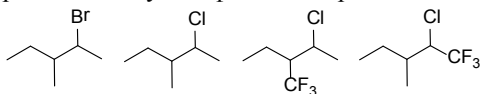
188. Как будет меняться соотношение продуктов I/II в приведенной ниже реакции для следующих В: пиридин, 2-метилпиридин, 2,6-диметилпиридин?



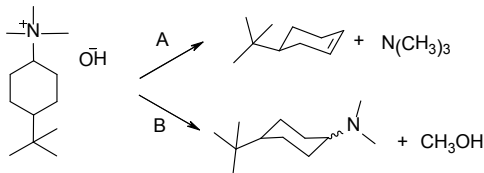
189. Как изменится скорость реакции и соотношение отщепления по Зайцеву/по Гофману при смене растворителя с ацетонитрила ($\epsilon=36.2$) на диметилсульфоксид ($\epsilon=49$)?



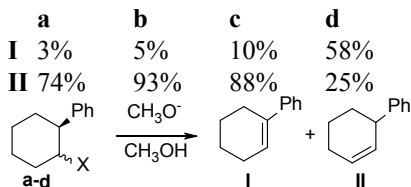
190. В каком порядке изменяется соотношение замещения и отщепления в реакциях с нуклеофильными реагентами для следующих соединений:



191. Для одного из стереоизомеров I реакция идет только по пути А, для другого преимущественно (92%) по пути В. Какой стереоизомер реагирует по направлению А?

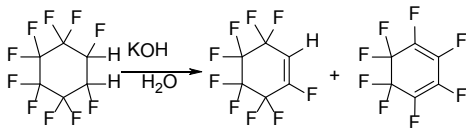


192. Для приведенной реакции при различных X (OTs, $N(CH_3)_3^+$) и различной стереохимии исходного соединения (**a-d**) выход продуктов **I** и **II** составляет:

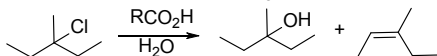


Какова структура исходного соединения в случаях **a-d**?

193. Как зависит соотношение продуктов от стереохимии исходного соединения?



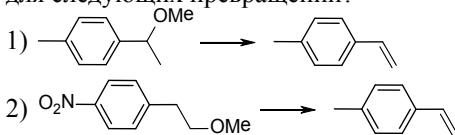
194. Как изменится соотношение продуктов замещения и отщепления при переходе от водной CH_3COOH (1:1) к водной $HCOOH$ (1:1)?



195. Как изменится соотношение продуктов при переходе от $X = 4-NO_2$ к $X = 4-OCH_3$:



196. Какие катализаторы (кислотные или основные) следует использовать для следующих превращений?

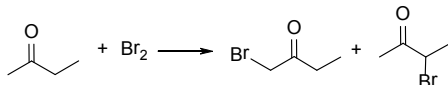


197. Реакция

проводится в следующих растворителях: CH_3COOH , $HCOOH$, CF_3COOH . Как будет меняться отношение констант скорости k_{Cl}/k_{Br} в этом ряду?

198. Сольволиз $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CS}^+(\text{CH}_3)_2$ в 80% EtOH и в EtOH. В одном растворителе выход продукта отщепления один и тот же для обоих субстратов, в другом – сильно различается (36 и 36% в одном растворителе; 44 и 18% – в другом). В каком растворителе что происходит?

199. Как зависит от pH соотношение продуктов реакции:



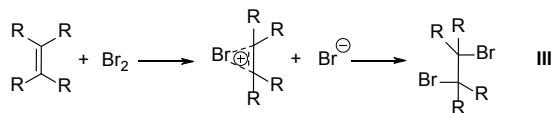
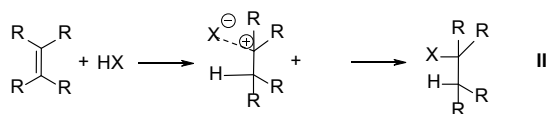
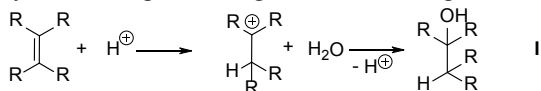
XI. Реакции электрофильного присоединения

Процессы присоединения и отщепления формально противоположны друг другу, и в некоторых случаях реакция в зависимости от условий может происходить в любом направлении. Например, катализируемая кислотой гидратация алкенов и дегидратация спиртов являются известным примером реакций, которые составляют такую пару присоединение-отщепление. Другой не менее известной парой реакций присоединения-отщепления является гидрогалогенирование и дегидрогалогенирование, хотя эти реакции не являются обратимыми в обычном смысле этого слова, потому что протекают в разных условиях. Присоединение происходит в кислом растворе, тогда как для отщепления требуется основание. Поэтому естественно, что реакция, обратная нуклеофильному отщеплению, носит название электрофильного присоединения (Ad_e).

Когда обратимые реакции присоединения и отщепления проводятся в одинаковых условиях, они идут по тому же механизму, но в противоположных направлениях. Принцип микроскопической обратимости гласит, что механизм обратимой реакции одинаков в прямом и обратном направлениях. Промежуточные соединения и переходные структуры, участвующие в процессе присоединения, такие же, как в реакции отщепления. При этих обстоятельствах механизмические выводы о реакции присоединения применимы к реакции отщепления и наоборот. Обратимая катализируемая кислотой реакция алкенов с водой является хорошим примером. В ней участвуют два промежуточных продукта: карбокатион и протонированный спирт. Направление реакции контролируется условиями, которые можно регулировать в пользу любой стороны равновесия (например, изменением температуры, концентрации реагентов или продуктов).

Несколько общих механизмов [Francis A. Carey, Richard J. Sundberg. Advanced Organic Chemistry, 5th Edition. Part A: Structure and Mechanisms. 2007, NY: Springer Science+Business Media, LLC. 1199 pp] могут быть изображены для реакции электрофильного присоединения, которые различают-

ся по своим стереохимическим результатам. Механизм **I** включает предварительную диссоциацию электрофилов и подразумевает, что генерируется карбокатион, свободный от противоиона Y^- , что приводит к потере стереохимической информации. Примером такой реакции является гидратация алкенов в присутствии сильных кислот. Механизм **II** также включает карбокатионный интермедиат, но он генерируется в присутствии аниона и изначально существует с ним в виде ионной пары. Характерным примером может служить реакция гидрогалогенирования в неионизирующих растворителях. Результатом реализации этого механизма является син-присоединение. Механизм **III** приводит к промежуточному мостиковому карбокатиону, который подвергается нуклеофильному раскрытию на втором этапе реакции. Наиболее часто это наблюдается в реакции присоединения брома. Этот механизм подразумевает стереоспецифическое анти-присоединение.

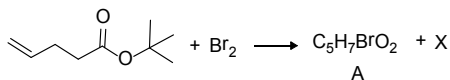


Все эти механизмы бимолекулярны и поэтому могут быть названы Ad_E2 .

В некоторых случаях может наблюдаться механизм, предполагающий согласованный перенос электрофильных и нуклеофильных компонентов из двух отдельных молекул реагента. Это тримолекулярное электрофильное присоединение (Ad_E3) подразумевает образование комплекса между одной молекулой реагента и субстратом за счет электрофильного взаимодействия реагента с алкеном. После этого происходит реакция с другой молекулой реагента как с нуклеофилом. Любая из этих стадий может являться скоростью-пределяющей. С точки зрения стереохимии результатом является анти-присоединение.

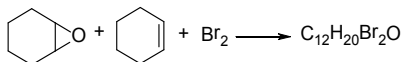
Вопросы и задачи:

- 200.** В приведенной ниже реакции бромирования при эквимольном соотношении реагентов с выходом 90% образуется продукт присоединения одной молекулы брома:



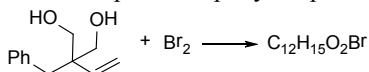
Каково строение А и X?

206. Каково строение продукта реакции?



Предложите возможный механизм его образования.

207. Каково строение продукта реакции?

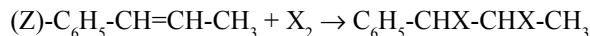


Предложите возможный механизм его образования.

208. Как изменится скорость реакции в ряду X = F, Cl, Br?

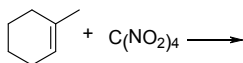


209. В каком случае больше отношение анти/син - при X = Cl или при X = Br?




210. В реакции $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HOCl}$ образуются три изомерных продукта состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrClO}$ в соотношении 10:7:1. Каково их строение и как они образуются?

211. В реакции



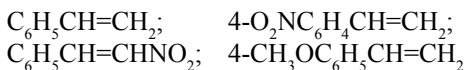
образуются два изомерных продукта состава $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8$. Каково их строение? Каких изменений в соотношении аналогичных продуктов

следует ожидать при переходе к  ?

212. Для какого субстрата в реакции с Cl_2 изменение скорости больше при переходе от CCl_4 к $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ в качестве растворителя?

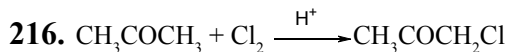


213. Для какого субстрата наиболее вероятно ускорение реакции с HCl при добавлении в систему $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$:



214. К $C_6H_5CH=CHCH_3$ добавляют избыток Br_2 в C_2H_5COOH . Какие продукты образуются? Как изменится выход дибромида при переходе к $CH_3CHClCOOH$ в качестве растворителя?

215. При взаимодействии $CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$ с CF_3COOH образуется продукт состава $C_7H_8O_2F_3Cl$, в котором атом хлора находится при двойной связи. Написать строение продукта и предложить механизм реакции.



Скорость реакции, в зависимости от концентрации хлора, описывается разными уравнениями:

1) $v = k[CH_3COCH_3][H^+]$

2) $v = k[CH_3COCH_3][H^+][Cl_2]$

Какое уравнение справедливо для $[Cl_2] = 0.05$ моль/л и какое – для $[Cl_2] = 2$ моль/л?

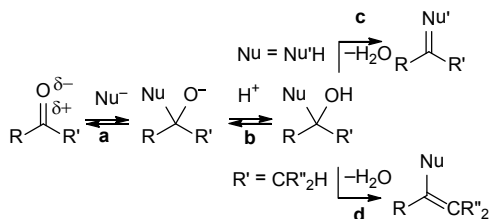
217. Для приведенных ниже реакций бромирования константы скорости подчиняются следующим закономерностям: $k_2 > k_1$, $k_3 > k_4$. Объясните.



Какая константа имеет большую величину: k_2 или k_4 ?

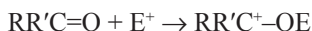
XII. Присоединение по карбонильной группе

Реакции присоединения по карбонильной группе являются одними из наиболее распространенных в органической химии. Связь $C=O$ сильно поляризована, и на атоме углерода карбонильной группы имеется значительный положительный заряд, что делает его электрофильным и реакционноспособным по отношению к атаке нуклеофила (стадия *a*).



В том случае, если нуклеофил не содержит кислых протонов в вицинальном положении к образующемуся после протонирования анионного интермедиата спирту (стадия *b*), например, в случае C-нуклеофилов, реакция обычно останавливается на стадии образования спирта. В том случае, если в нуклеофиле имеются кислые протоны, то возможно отщепление молекулы воды с образованием соединения с кратной связью (стадия *c*); такое направление реакции характерно, например, для аминов. При этом надо отметить, что в случае, если заместители R и R' являются сильными акцепторами электронной плотности, отщепление H₂O не характерно и реакция также останавливается на образовании продукта с тетракоординированным атомом углерода. Если один из заместителей в карбонильном соединении имеет достаточно кислый атом водорода в вицинальном положении по отношению к группе C=O, то реакция может протекать с образованием функционализированного алкена (*d*).

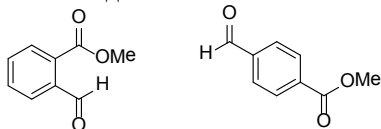
Вследствие того, что лимитирующей стадией реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе является атака нуклеофила, то реакция обычно ускоряется при увеличении положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы. Таким образом, реакция ускоряется либо при увеличении электроноакцепторных свойств заместителей R и R', либо при связывании атома O с электрофильными частицами, то есть при катализе кислотой Бренстеда (E = H) или Льюиса:



Иногда в качестве электрофильной частицы (кислоты Льюиса) может выступать катион металла.

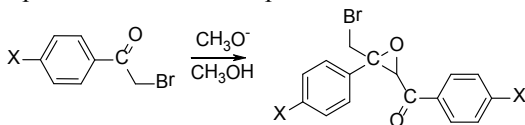
Вопросы и задачи:

- 218.** Отношение констант скоростей щелочного гидролиза приведенных ниже соединений $1:10^5$.



Какой из изомеров быстрее гидролизруется и почему?

- 219.** Предложите механизм реакции:

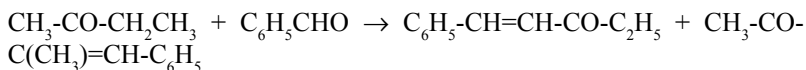


Определите знак ρ .

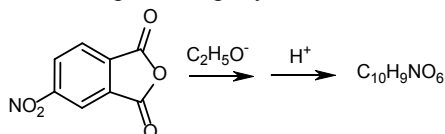
Как изменится скорость при переходе от α -бромкетона к α -хлоркетону?

Как изменится скорость при переходе от CH_3OH к $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ в качестве растворителя?

220. Как зависит от pH соотношение продуктов реакции:



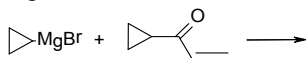
221. Каково строение продукта?



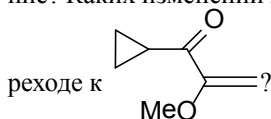
222. При неполном гидролизе $\text{CF}_3\text{COSC}_2\text{H}_5$ в H_2O^{18} в зависимости от pH изотоп O^{18} может быть обнаружен в исходном субстрате, не подвергшемся гидролизу и выделенном обратно. Предложите зависимость скорости изотопного обмена от pH.

223. Какими корреляционными уравнениями описывается скорость конденсации $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ с $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ в кислой и щелочной среде?

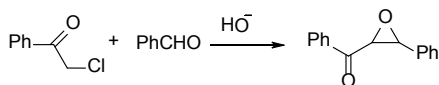
224. В реакции



образуются два изомерных продукта состава $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. Каково их строение? Каких изменений в направлении реакции можно ожидать при пе-



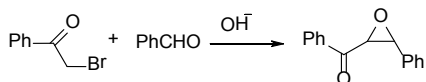
225. В реакции



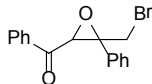
в качестве побочного продукта

образуется . Как изменится количество аналогичного продукта при переходе к ?

226. В реакции



в качестве побочного продукта образуется



Как изменится его количество при переходе от PhCHO к $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CHO}$?

227. В каком случае переход от $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ к $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ сильнее изменит скорость гидролиза – в кислой или в щелочной среде?

228. Корреляционный график для гидролиза $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COCl}$ в 99% HCOOH имеет минимум при $\text{X}=4\text{-CH}_3$. Как изменится этот график при переходе к $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5$?

229. Расположите в порядке увеличения отношения скоростей гидролиза $k_{\text{кисл}}/k_{\text{щел}}$ следующие эфиры:



230. Реакция $(\text{CH}_3)_3\text{COSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ с $^{18}\text{OH}^-/\text{H}_2^{18}\text{O}$ описывается следующим уравнением:

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{COSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3][\text{OH}^-]$$

Каково распределение изотопной метки в продуктах?

XIII. Реакции винильного замещения

В реакциях нуклеофильного замещения винильные системы обладают рядом свойств, присущих как алкильным, так и ароматическим производным. Для них могут реализовываться следующие механизмы этой реакции:

- $\text{S}_{\text{N}}1$ (в отличие от ароматических катионов, для винильных карбокатионов нет ограничений на возможность мезомерной стабилизации положительного заряда соседними атомами и функциональными группами);
- $\text{S}_{\text{N}}2$ (в отличие от ароматических систем, для винильных производных нет пространственного запрета атаки нуклеофилом разрыхляющей орбитали связи C-X с тыльной стороны);
- Присоединение нуклеофила – отщепление УГ (аналогично $\text{S}_{\text{N}}\text{Ag}$; в отличие от алифатических систем, в которых углерод тетракоординирован и не может присоединять нуклеофил, винильный атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации и способен присоединить ну-

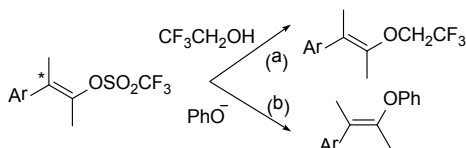
клеофил с образованием тетракоординированного интермедиата);

- Присоединение нуклеофила – присоединение протона – отщепление протона и УГ
- Отщепление протона и УГ – присоединение нуклеофила и протона (аналогично *кине*-замещению).

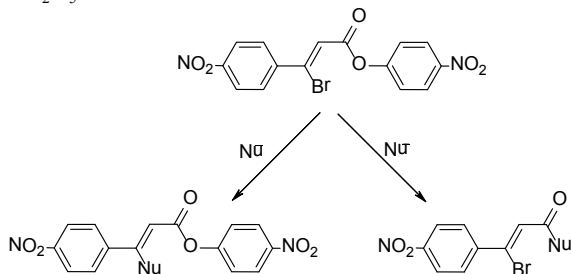
Такое богатство возможностей приводит к легкости перехода от одного механизма к другому даже при незначительном изменении условий реакции и структуры субстрата и реагента. Это необходимо учитывать при рассмотрении реакций нуклеофильного замещения в винильных системах.

Вопросы и задачи:

- 231.** Как влияют заместители в Ar на скорость реакций (a) и (b)? Для какой реакции выше вероятность перераспределения изотопной метки?



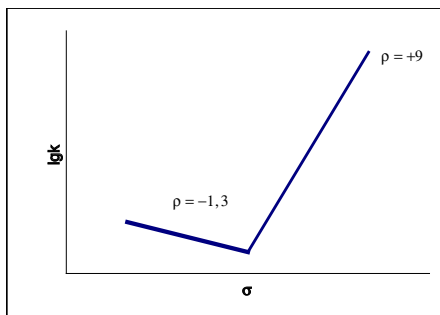
- 232.** Как изменится соотношение продуктов при переходе от $\text{Nu}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ к $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$?



- 233.** Суммарная скорость реакции



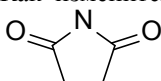
сложным образом зависит от природы заместителя в Ar:



Объяснить вид корреляции. Как меняется соотношение продуктов при смене Ar?

234. По какому механизму будет идти замещение галогена в реакции:
 $\text{CH}_2=\text{CHal}-\text{NHCONR}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Как изменится скорость при переходе от $\text{NR}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ к $\text{NR}_2 =$



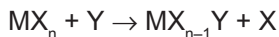
XIV. Механизмы реакций металлоорганических соединений

Реакционная способность металлоорганических соединений разнообразна и определяется как лигандным составом, так и природой центрального атома металла, его степенью окисления, общим зарядом комплекса. Тем не менее, можно выделить несколько основных типов реакций, характерных для металлоорганических соединений, имеющих важное значение при получении собственно металлоорганических соединений и определяющих возможность использования комплексов в качестве катализаторов органических реакций. К таким реакциям относятся:

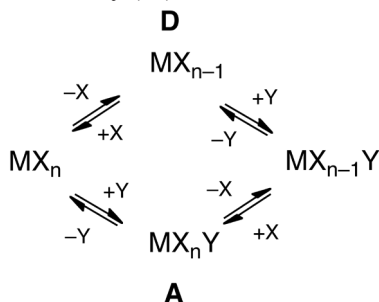
- Реакции замещения;
- Реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования;
- Реакции метатезиса сигма- и пи-связей;
- Реакции миграционного внедрения и элиминирования;
- Реакции лигандов.

Реакции замещения

В общем виде уравнение реакции можно представить следующим образом:



Реакции замещения могут протекать по двум основным механизмам – ассоциативному (A,) и диссоциативному (D):



При ассоциативном механизме замещения образуется интермедиат с повышенным координационным числом относительно исходного комплекса, в диссоциативном – с пониженным. Возможны различные варианты промежуточных между этими двумя крайними случаями механизмов, однако для упрощения, реакции могут быть сведены к одному из этих граничных вариантов. Выбор между тем или иным механизмом основан на особенностях строения исходного комплекса и особенностях протекания реакции:

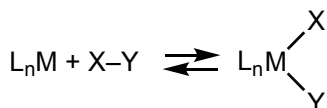
| Ассоциативный механизм | Диссоциативный механизм |
|--|--|
| Исходный комплекс с 16- или 17-электронной оболочкой; | Исходный комплекс с 18-электронной оболочкой; |
| Эффект лиганда X слабый; | Эффект лиганда X сильный; |
| Предпочтительно для более основных Y и более электрофильных M; | Как для электронообогащенных так и для обедненных M; |
| Предпочтительно для стерически доступных металлоцентров; | Предпочтительно для стерически загруженных металлоцентров; |
| Закон скорости реакции: 1 порядок по Y. | Закон скорости реакции: 0 порядок по Y. |

Например, по ассоциативному механизму происходит замещение в 16-электронных плоско-квадратных комплексах палладия(II), платины(II), диссоциативный механизм характерен для карбонильных комплексов хрома(0) и молибдена(0).

Легкость протекания замещения, вне зависимости от механизма, определяется особенностями лиганда: как правило легче замещаются нейтральные лиганды – доноры неподеленной пары, лиганды ($x > 2$) имеют более высокую энергию диссоциации и полное замещение возможно большим избытком входящего лиганда.

Реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования

Эта группа представлена прямой (окислительное присоединение) и обратной (восстановительное элиминирование) реакциями:



Оба реакции связаны с изменением степени окисления металлоцентра, координационного числа и числа валентных электронов:

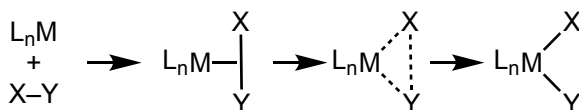
| Изменение характеристики металлоцентра | Окислительное присоединение | Восстановленное элиминирование |
|--|-----------------------------|--------------------------------|
| Степень окисления | +2 | -2 |
| Координационное число | +2 | -2 |
| Число валентных электронов | +2 | -2 |

Исходя из приведенной схемы следует, что окислительному присоединению будет способствовать электронная обогатненность металлоцентра (конфигурация металлоцентра не может быть d^0), координационная ненасыщенность и неполная электронная оболочка (число валентных электронов менее 18). Окислительное присоединение предпочтительно для стерически незагруженных металлоцентров.

В качестве субстратов, участвующих в окислительном присоединении, могут выступать соединения, различающиеся по полярности связи $X-Y$: с неполярной или слабополярной связью (H_2 , RH , ArH , R_3SiH , $RS-SR$, R_2BH , $(RO)_2BR$, O_2), с полярной связью (HX , RCO_2H , RX , $RCOX$, $ROSO_2X$, R_3SnCl для $X =$ галоген, OTf) и с промежуточной по полярности связью (RSH , ROH , RNH_2 , ArX , $ArCN$).

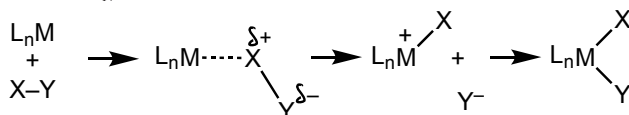
В зависимости от полярности субстрата, свойств металлоцентра и других условий механизм окислительного присоединения может быть различным.

Трехцентровое или **согласованное присоединение** характерно для неполярных субстратов:



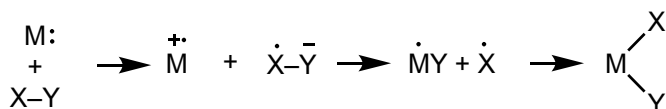
В процессе реакции образование связей M–X и M–Y происходит одновременно, сопровождается ослаблением и разрывом связи X–Y. Как правило, реакции имеют второй порядок, демонстрируют отрицательные значения энтропии, протекание реакции мало зависит от выбора растворителя. По такому механизму, например протекает реакция присоединения молекулы водорода H₂ к комплексу Вaska *транс*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] с образованием комплекса иридия(III) *цис*-(H,H)-[Ir(H)₂Cl(CO)(PPh₃)₂].

Реакции S_N2 по отношению к субстрату.



Металлоцентр выступает в роли нуклеофила, донора неподеленной пары, за счет которой происходит атака на сигма-разрыхляющую орбиталь субстрата X–Y при атоме X с наименьшей электроотрицательностью в паре XY. В качестве субстратов могут выступать соединения с полярной связью: MeHal, AcHal, PhCH₂Hal и др. Реакции имеют второй порядок, отличаются отрицательными значениями энтропии, протекание ускоряется в полярных растворителях, стабилизирующих переходное состояние. По такому механизму протекает присоединение MeI к комплексу Вaska, при этом образуется продукт *транс*-присоединения *транс*-(Me,I)-[Ir(Me)ICl(CO)(PPh₃)₂].

Реакции с радикальным механизмом. Обычно наименее желательный вариант реакции, поскольку труднее поддается контролю. Реакция характерна для основных металлоцентров, субстратов X–Y, способных образовывать стабильные радикалы Y (CH₂Ph), групп X с высокой поляризуемостью (I > Br > Cl). Выделяют два подтипа механизма: *цепной* и *не цепной*.
Не цепной механизм:



Такой механизм, например, реализуется в реакции комплекса [Pt(PPh₃)₃] с EtI с образованием [Pt(Et)I(PPh₃)₂].

Цепной механизм требует наличия инициатора:



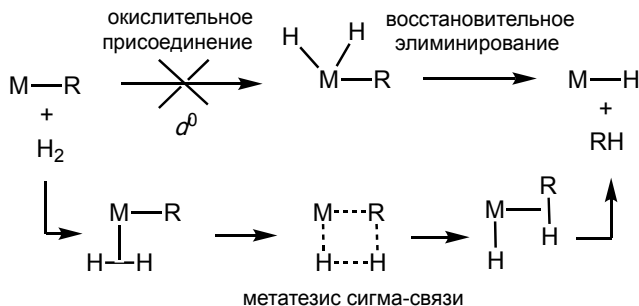
По этому механизму протекает реакция [IrCl(CO)(PMe₃)₂] и PhCH₂Br.

Ионный механизм реакции – наиболее редкий вариант. Встречается в том случае, когда субстрат X–Y (HNaI) с сильнополярной связью диссоциирует в полярном растворителе на ионы X[–] и Y⁺. Далее комплекс металла под-

вергается атаке положительно заряженным ионом (H^+ в реакции $Pt(PPh_3)_4$ с HCl) или отрицательно заряженным ионом (Cl^- в реакции $[Ir(cod)(PPh_3)_2]^+$ с HCl) и на второй стадии присоединяется оставшийся ион.

Реакции **восстановительного элиминирования** являются обратными по отношению к реакциям окислительного присоединения. Их протеканию будут способствовать высокая степень окисления металлоцентра, обедненность металла электронами (при этом металлы d^0 редко подвергаются восстановительному элиминированию), стерическая загруженность комплекса. Предпочтительным является образование связей $C-C$ и $C-H$ в ходе реакции. Как правило скорость восстановительного элиминирования выше для комплексов с координационными числами 5 и 3, по сравнению с 4 и 6.

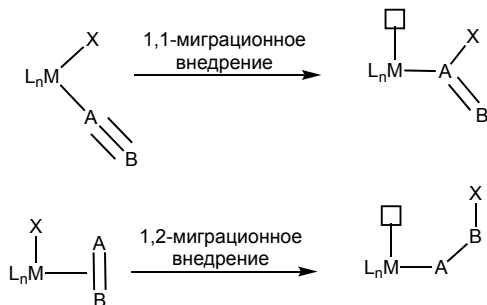
Реакции метатезиса сигма- и пи-связей. Комплексы переходных металлов с конфигурацией $\neq d^0$ катализируют реакции, связанные с функционализацией органических субстратов, каталитический процесс включает стадии окислительного присоединения и восстановительного элиминирования. Для металлоцентров d^0 окислительное присоединение невозможно, при этом такие металлоцентры (например $ZrCp_2Cl_2$, $TiMe_4$) широко используются в реакциях функционализации или модификации органических соединений. Реакции с участием d^0 металлов протекают по другому механизму – метатезиса связи.



По подобным механизмам протекают реакции метатезиса алкенов в присутствии карбеновых комплексов $M=CRR'$, алкинов в присутствии комплексов карбинов $M\equiv CR$. Реакции метатезиса характерны не только для d^0 металлов, но и для других конфигураций, например $RuCl_2(PCy_3)_2(=CHPh)$ (катализатор Граббса).

Реакции миграционного внедрения и элиминирования – это внутримолекулярные реакции сочетания между лигандом с кратной связью и анионным лигандом, приводящие к образованию нового анионного лиганда. Обратная реакция преобразования более сложного лиганда в анионный лиганд и лиганд или свободное соединение с кратной связью – реакция элиминирования. Выделяют две основные группы реакций миграционного вне-

днения – 1,1-миграционное внедрение и 1,2-миграционное внедрение.



В случае 1,1-миграционного внедрения происходит перемещение анионного лиганда X к атому A фрагмента AB , который связан с металлоцентром. Этот тип внедрения реализуется для лигандов CO , CNR , SO_2 , $=CR_2$. При 1,2-миграционном внедрении анионный лиганд X перемещается к атому B , соседнему с атомом A , образующим связь с металлоцентром. В роли субстратов могут выступать алкены, алкины, SO_2 , CO_2 . Типичные анионные лиганды $X-H$, Alk , Ag , Ac . Для протекания реакции внедрения важно *цис*-расположение групп X и AB . Процесс как правило является согласованным, поэтому при миграции группы X конфигурация сохраняется (для $X = Alk$). В ходе реакции образуется координационная вакансия, степень окисления металлоцентра в ходе реакции не изменяется. Очень часто реакция миграционного внедрения обратима, сместить равновесие в сторону продукта реакции можно добавлением дополнительного лиганда, занимающего координационную вакансию и блокирующего протекание обратной реакции элиминирования.

Реакция элиминирования наиболее обычна для алкильных комплексов, для протекания элиминирования требуется наличие координационной вакансии в *цис*-положении. Чаще всего для алкильных лигандов реализуется \square -элиминирование, обратное 1,2-миграционному внедрению.

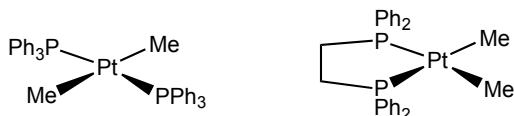
Реакции лигандов – широкий спектр реакций, связанных с модификацией лиганда, но не затрагивающих металлоцентр – как правило не происходит изменения координационного числа, числа валентных электронов, степени окисления металлоцентра. Одну из больших подгрупп образуют *реакции нуклеофильной атаки* на лиганд. Координация лиганда приводит к смещению электронной плотности от атомов лиганда к металлоцентрам в положительных степенях окисления и лиганд оказывается электрофильно активированным. Как правило металлоцентр, несущий частичный положительный заряд, также может подвергаться нуклеофильной атаке, и в комплексе $L_nM-X=Y$ есть два центра нуклеофильной атаки – M и $X=Y$. Атака

на лиганд будет предпочтительна в случае координационной насыщенности металлоцентра, наличия в координационной сфере лигандов π -акцепторов, катионного комплекса, при участии в реакции «мягких» нуклеофилов. Например, комплексы палладия(II) с изонитрильными лигандами $[\text{PdCl}_2(\text{CNR})_2]$ подвергаются атаке различных нуклеофилов HNu (аминов, спиртов, иминов и др.) с образованием аминокарбеновых комплексов $[\text{PdCl}_2(\text{CNR})\{\text{C}(\text{NHR})\text{Nu}\}]$. Другой тип реакционной способности – *электрофильная атака* на лиганд возможна в случае комплексов металлов в низких степенях окисления, чаще всего на анионный лиганд. Например, протонирование цикlopентадиенильного лиганда в комплексе NiCp_2 .

Вопросы и задачи:

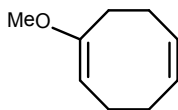
235. Комплексы $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и $[\text{Co}(\text{lin-NO})(\text{CO})_3]$ имеют тетраэдрическую геометрию и могут вступать в реакции замещения CO . Для первого комплекса механизм замещения – диссоциативный, для второго – ассоциативный. Объясните различие.
236. Для следующих частиц предскажите, какой механизм замещения (диссоциативный или ассоциативный) будет более вероятен, дайте объяснение:
 $[\text{CrFe}(\text{CO})_2(\text{NCMe})]^+$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.
237. Комплекс $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ очень медленно отщепляет CO , однако в присутствии кислоты Бренстеда замещение ускоряется. Предложите объяснение.
238. Для карбонильных комплексов одного и того же металлоцентра скорость замещения коррелирует с $\square(\text{CO})$ лиганда: с ростом $\square(\text{CO})$ скорость возрастает. Предложите объяснение.
239. Комплекс $\text{V}(\text{CO})_6$ вступает в реакцию с PPh_3 при -70°C , реакция замещения завершается за 90 мин. В то же время комплекс $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ не взаимодействует с PPh_3 даже в расплаве. Дайте объяснение.
240. Как правило замещение в плоско-квадратных комплексах платины(II) протекает по ассоциативному механизму, но известны исключения. Например, по диссоциативному механизму происходит замещение сульфоксидных лигандов в комплексе *cis*- $[\text{Pt}(\text{Ph})_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$. Предложите возможные объяснения. Какие эксперименты и физико-химические методы могли бы быть полезны для подтверждения механизма реакции, поясните ответ.

- 241.** Для плоско-квадратных $d8$ комплексов $[M(R)XL_2]$ возможны следующие механизмы восстановительного элиминирования $R-X$: диссоциативный (через $M(R)XL$), недиссоциативный и ассоциативный (через $M(R)XL_2L'$) пути. Предположите механизм отщепления $Me-Me$ для первого комплекса, если при добавлении фосфина PPh_3 реакция замедляется и скорость реакции пропорциональна $1/[PPh_3]$.

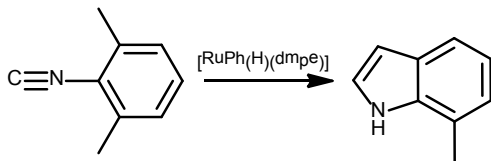


Скорость реакции элиминирования для второго приведенного на рисунке комплекса будет ниже в 100 раз, чем для первого. Поясните.

- 242.** Комплексы $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ и $[IrPh(CO)(PPh_3)_2]$ реагируют с HCl с образованием двух продуктов окислительного присоединения. Первый продукт устойчив, второй подвергается дальнейшему превращению. Объясните, запишите реакцию превращения второго продукта.
- 243.** Комплекс $Pt(PEt_3)_2$, генерированный электрохимически, реагирует с избытком $PhCN$ с образованием соединения $[PtPh(CN)(PEt_3)_2]$, это редкий пример окислительного присоединения по связи $C-C$. Попробуйте объяснить, почему в данном случае эта реакция возможна.
- 244.** Комплекс WMe_6 реагирует с избытком H_2 и PMe_3 с образованием $[WH_2(PMe_3)_5]$. Предложите механизм реакции.
- 245.** При пиролизе TMe_4 наблюдается образование этилена и метана. Объясните, как могут образоваться такие продукты?
- 246.** Комплекс $[PtCl_2(cod)]$ (cod – циклооктадиен-1,5) реагирует с $MeOH/NaOAc$ с образованием продукта $[PtCl\{C_8H_{12}(OMe)\}_2]$. Новый комплекс реагирует с PPh_3 с выделением $[Pt(H)Cl(PPh_3)_2]$ и циклического диена. Предложите механизм реакции.



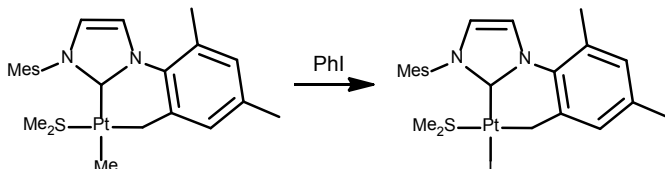
- 247.** Предложите механизм следующей реакции:



248. Предложите механизм реакции:

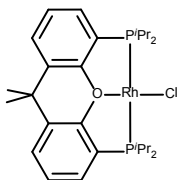


249. Комплекс платины взаимодействует с PhI с образованием нового комплекса. Предложите механизм реакции, назовите стадии. Какой еще продукт образуется в результате реакции, как изменятся степень окисления металлоцентра в ходе реакции на каждой стадии?

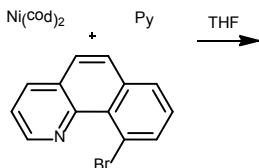


250. Комплекс палладия $(Et_3NH)[Pd_2(\alpha-Cl)(Me)_2(LX)_2]$ (LX – бидентатный анионный лиганд), после активации с помощью $Na[BAr_4]$, катализирует димеризацию этилена в бутен-1. Запишите вероятный механизм каталитической реакции, с учетом того факта, что при инициации пре-катализатора происходит выделение пропена-1 и образование нового каталитически активного комплекса палладия.

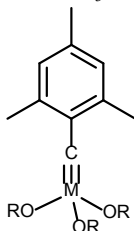
251. Комплекс родия (рисунок) реагирует с PhCH_2Cl с образованием продукта окислительного присоединения. В то же время при реакции комплекса с CuCl (циклогексилхлорид) образуется гидридный комплекс родия(III) и алкен. Запишите продукты и стадии реакции. Исходный комплекс катализирует реакцию CuCl с формиатом натрия, протекающую с образованием циклогексана и выделением CO_2 . Предложите механизм последней реакции.



252. Запишите структуру возможного продукта реакции, назовите стадии процесса образования продукта.



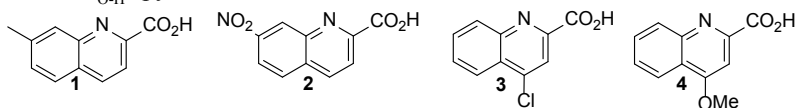
- 253.** Карбиновые комплексы молибдена и вольфрама **A** (см. рисунок) реагируют с гексином-3 с образованием нового карбинового комплекса **B** ($M = Mo$) или метллаглобутадиенового комплекса **C**, не содержащего мезитильный заместитель ($M = W$) и нового алкина $MesCCEt$. Запишите реакции. Запишите возможные продукты реакции комплекса **A** ($M = W$) с 1-фенил-пропином-1. Учитывайте сохранение остова $\{M(OR)_3\}$ во всех продуктах.



- 254.** Комплекс $[Ir_2(H)_2(\alpha-H)_3(BINAP)_2](BF_4)$ (BINAP – бидентатный фосфин) катализирует гидрирование гексена-1 в атмосфере водорода под действием УФ облучения. В отсутствии облучения реакция заметно замедляется, объясните и предложите механизм реакции.

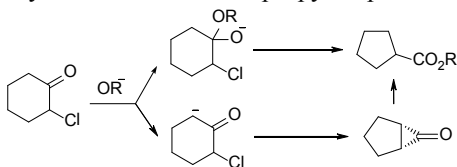
XV. Дополнительные задачи

- 255.** В ИК-спектре одного из этих соединений отсутствует полоса поглощения ν_{O-H} группы $COOH$:

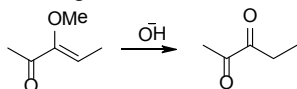


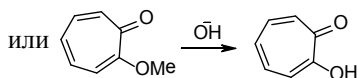
Объясните, в каком и почему?

- 256.** Как с использованием метода меченых атомов сделать выбор между двумя механизмами перегруппировки Фаворского?



- 257.** Какая реакция идет легче:

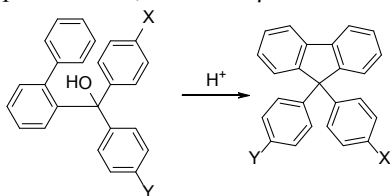




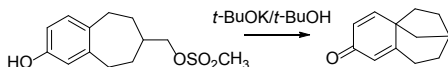
Почему в первом случае образуется дикетон, а во втором – кетоенол?

258. При гидролизе соединения $C_2H_5OCH=NC_6H_4NO_2$ образуются либо $HCOOC_2H_5$ и $O_2NC_6H_4NH_2$, либо $O_2NC_6H_4NHCH=O$ и C_2H_5OH . Как зависит направление реакции от типа катализа (общий основный или общий кислотный)?

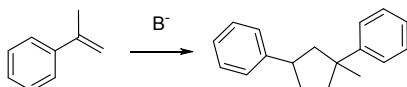
259. Для скорости приведенной ниже реакции в случае донорных заместителей X и Y наблюдается лучшая корреляция с σ^+ , значение $\rho = +2.67$. Для случая акцепторных заместителей X и Y наблюдается лучшая корреляция с σ , значение $\rho = -2.51$. Предложите механизм реакции:



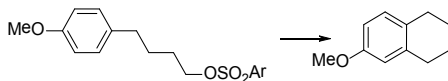
260. Предложите механизм реакции:



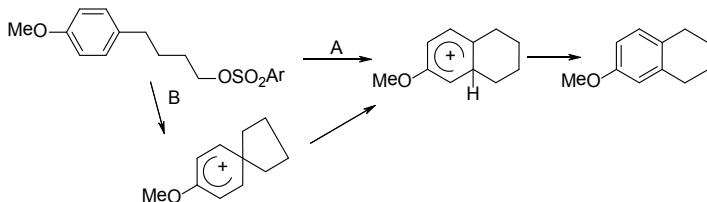
261. Предложите механизм реакции:



262. Реакция



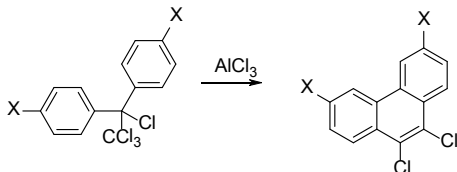
может идти по двум разным механизмам:



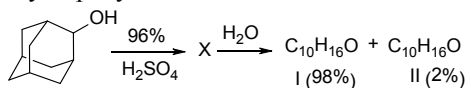
Предложите экспериментальный метод, позволяющий сделать выбор

между обоими механизмами.

263. Предложите механизм реакции:

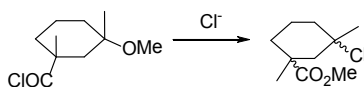


264. Приведенная ниже последовательность реакций приводит к смеси двух продуктов:

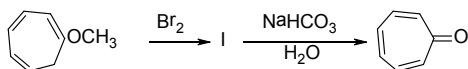


Какова структура продуктов I и II? Как они образуются?

265. Какова стереохимия конечного продукта в следующей реакции:

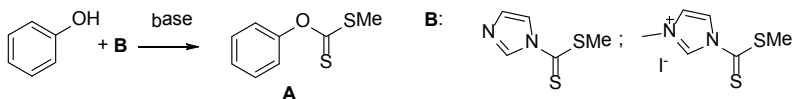


266. Предложите механизм реакции:



267. При введении в молекулу $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ трех метильных групп скорость сольволиза в водной CF_3COOH уменьшается. В какие положения вводятся метильные группы?

268. Ксантаты (A) являются важными интермедиатами в ряде методов функционализации фенолов. Они могут быть получены взаимодействием соответствующего фенола с производными тиоугольной кислоты (B):



Какое из приведенных на схеме производных B будет более активно? Предложите механизм реакции.

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ОТВЕТОВ И РЕШЕНИЙ

Раздел I. Строение органических соединений и свойства химических связей

Задача 1.

Данная задача является комбинаторной и может быть решена с помощью метода ВС. Вначале рассмотрим возможные открытые структуры (в которых все атомы соединены в цепь), а затем – циклические. Среди открытых структур надо выбрать только те, в которых атомы водорода не находятся в середине цепи, ибо водород, являясь элементом первого периода, обладает только одной валентностью. Три атома второго периода могут быть соединены в цепь шестью различными способами:

1. H-C-N-O
2. H-C-O-N
3. H-O-C-N
4. H-N-C-O
5. H-N-O-C
6. H-O-N-C

С точки зрения правила октета незаряженные атомы C, N и O должны обладать четырьмя, тремя и двумя валентностями соответственно. Уменьшение числа валентностей на единицу должно приводить к появлению на атоме отрицательного заряда, а добавление к N или O одной валентности - к появлению на атоме положительного заряда. Учет этого приводит к исключению цепей с центральным атомом кислорода – случаи 2 и 5.

Оставшиеся четыре способа соединения атомов лежат в основе реально существующих структур:



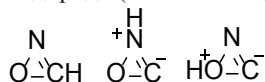
Производные структуры 1, в которых H заменен на R – окиси нитрилов; Структура 2 – циановая кислота, существует в свободном виде и в виде солей;

Производные структуры 3, в которых H заменен на R – изоцианаты;

Структура 4 – гремучая кислота, существует в виде солей.

Теперь рассмотрим возможные циклические структуры. Очевидно, что атомы водорода не могут включаться в цикл. Следовательно, с точки зрения правила октета теоретически может существовать три циклические структуры, представляющие собой трехчленные циклы, отличающиеся положением

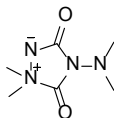
атома водорода (т. е. являющиеся таутомерами):



Производные с такими структурами на практике неизвестны (все они антиароматичны).

Задача 2.

Ответ:



Литература:

Wadsworth, William S., Jr. Synthetic applications of phosphoryl-stabilized anions. *Organic Reactions* (Hoboken, NJ, United States), 25; 1977. DOI: 10.1002/0471264180.or025.02

Задача 3.

Ответ:



Литература:

Yu. B. Zverev et al. *Vysokochistye Veshchestva*, 1988, (6), 141–3.

Задача 4.

Ответ:

Длина связи C-F в CH_3F = 0.139 нм, в CH_2F_2 = 0.136 нм, в CF_4 = 0.132 нм. Причиной ее уменьшения является увеличение доли s-орбитали у атома углерода в связи C-F, обусловленное возрастанием его электроотрицательности по отношению к атому фтора в этом ряду.

Литература:

А. С. Днепровский, Т. И. Темникова. Теоретические основы органической химии. Л.: «Химия», 1991. Стр. 29.

Задача 5.

Ответ:

$T_{\text{кип}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}) = 198\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}}(\text{2-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3) = 181\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}}(\text{3-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3) = 184\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}}(\text{4-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3) = 185\text{ }^\circ\text{C}$.

Литература:

Свойства органических соединений / Под ред. А. А. Потехина. Л.: «Химия», 1984.

Задача 6.

Ответ:

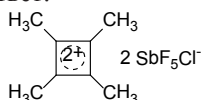
$T_{\text{кип}} (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}) = 38\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} (\text{CH}_2=\text{CHBr}) = 16\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} (\text{CH}\equiv\text{CBr}) = 5\text{ }^\circ\text{C}$.

Литература:

Свойства органических соединений / Под ред. А. А. Потехина. Л.: «Химия», 1984.

Задача 7.

Ответ:

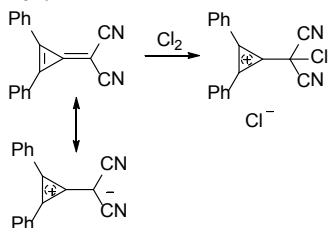


Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1976**, 98, 6290–6304.

Задача 8.

Ответ:



Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1964**, 86, 3587; *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3941–4.

Задача 9.

Ответ:

Численные значения углеродных химических сдвигов (в м.д.) приведенных частиц (в той же последовательности): 108.5, 102, 155, 175, 128.5, 207.2.

Задача 10.

Ответ:

Значения длин волн (в той же последовательности): 185 нм, 227 нм, 165 нм.

Задача 11.

Ответ:

Значения колебательных частот (в той же последовательности): 1850 см⁻¹, 1780 см⁻¹, 1745 см⁻¹.

Литература:

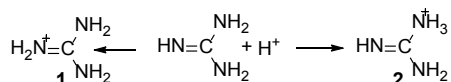
P.S. Kalsi. "Spectroscopy of Organic Compounds", 6th edition, New Age International, 2007.

Раздел II. Эффекты заместителей, кислотно-основные взаимодействия

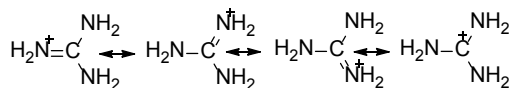
Задача 36.

Ответ:

Присоединение протона к гуанидину может происходить двумя способами с образованием двух различных катионов (1 и 2):



Катион 1 существенно стабильнее катиона 2 за счет резонансной стабилизации (для него можно привести четыре резонансные структуры, из которых три являются эквивалентными):



Для катиона 2 такая стабилизация невозможна. Следовательно, гуанидин будет протонироваться по иминному атому азота.

Раздел III. Водородная связь

Задача 71.

Ответ:

Если не принимать во внимание возможности образования внутримолекулярной водородной связи, то введение электроотрицательной ацетильной группы в ароматическое ядро фенола должно приводить к увеличению его кислотности. Такой эффект действительно наблюдается для *мета*- и *пара*-гидроксиацетофенонов: для PhOH $pK_a=10.02$, для *мета*-AcC₆H₄OH $pK_a=9.25$, для *пара*-AcC₆H₄OH $pK_a=9.19$. В случае же *орто*-гидроксиацетофенона образование внутримолекулярной водородной связи приводит к понижению кислотности молекулы даже по сравнению с незамещенным фе-

нолом: для *орто*- $\text{AcC}_6\text{H}_4\text{OH}$ $\text{p}K_a=10.26$.

Задача 72.

Ответ:

а. $(\text{FHF})^-$ – центрально-симметричный анион с максимальным значением протонного химического сдвига в серии. В комплексе $(\text{FHFHF})^-$ протонный химический сдвиг меньше, протоны смещены от центра в сторону терминальных атомов фтора. Наконец, в кластере $\text{F}(\text{HF})_3^-$ протонный химический сдвиг минимальный в серии, т.к. протонноакцепторная способность центрального F делится на три донора (т.е. образование 3-ей водородной связи ослабляет 2 предыдущие).

б. Экспериментальные значения химических сдвигов воды: 2.84 м.д. в дейтероацетоне и 0.4 м.д. в дейтеробензоле.

Раздел IV. Корреляционные уравнения

Задача 79.

Ответ:

Чтобы установить однозначное соответствие между двумя множествами, необходимо учесть для каждого заместителя следующие параметры:

1. Индуктивный эффект (сильный или слабый, донорный или акцепторный)
2. Резонансный эффект (есть или нет, донорный или акцепторный)
3. Сравнительная сила индуктивного и резонансного эффектов

Эти параметры надо сопоставить с σ_m , $(\sigma_{\pi}-\sigma_m)$ и σ_{π} – константами соответственно. В данной задаче мы имеем только один заместитель, способный проявлять индуктивный донорный эффект. Это $-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$. Ему будет соответствовать набор σ -констант под номером 6 – единственный набор, в котором σ_m -константа <0 . Далее следует отметить два заместителя, не способных проявлять резонансный эффект: $-\text{CBr}_3$ и $-\text{C}(\text{CN})_3$. Им будут соответствовать наборы σ -констант 4 и 5 – именно для этих наборов $(\sigma_{\pi}-\sigma_m)=0$. Чтобы сделать окончательный выбор, надо сравнить силу индуктивных эффектов этих двух заместителей. Оба они должны проявлять акцепторный эффект, но акцепторная способность атома брома существенно ниже акцепторной способности цианогруппы. Значит, $-\text{CBr}_3$ будет более слабым акцептором, чем $-\text{C}(\text{CN})_3$. Следовательно, набор σ -констант под номером 4 соответствует заместителю $-\text{C}(\text{CN})_3$, а под номером 5 – заместителю $-\text{CBr}_3$. Из трех оставшихся заместителей только один ($-\text{N}=\text{CCl}_2$) способен проявлять резонансный донорный эффект. Ему будет соответствовать набор σ -констант под номером 3 – единственный набор, в котором $(\sigma_{\pi}-\sigma_m)<0$.

Оба оставшиеся заместителя ($-\text{SF}_5$ и $-\text{BF}_2$) являются акцепторами как по индуктивному, так и по резонансному эффектам. Разница между ними заключается в сравнительной силе этих эффектов. Индуктивный акцепторный эффект группы $-\text{SF}_5$ существенно превышает индуктивный акцепторный эффект группы $-\text{BF}_2$. Резонансный же эффект атома второго периода (бор) всегда будет превосходить резонансный эффект атома третьего периода (сера) за счет лучшего перекрывания орбиталей сходного размера. Таким образом, набор σ -констант под номером 1 соответствует заместителю $-\text{BF}_2$, а под номером 2 – заместителю $-\text{SF}_5$.

Раздел V. Влияние растворителей на реакционную способность

Задача 95.

Ответ:

При переходе от метанола к этанолу мы уменьшаем полярность растворителя, что приводит к уменьшению степени диссоциации нейтральных молекул (например, замещенных бензойных кислот) на ионы. Т.о., по сравнению с метанолом этанол является для первой реакции дифференцирующим растворителем, и ρ в этаноле станет больше (то есть более положительным).

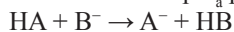
Во втором же случае переход от метанола к этанолу будет облегчать реакцию, так как более полярный метанол лучше сольватирует жесткий катион (исходное состояние), нежели мягкий катион (конечное состояние). Число же заряженных частиц в результате второй реакции не изменяется. Облегчение реакции при переходе от метанола к этанолу приведет к уменьшению чувствительности к заместителю, т.е. модуля ρ . Сам же реакционный параметр ρ будет возрастать (становиться менее отрицательным).

Раздел VI. Перенос протона

Задача 104.

Ответ:

Кинетический изотопный эффект (КИЭ) будет максимальным в случае полностью симметричного переходного состояния с равными степенями разрыва старой и образования новой связи. Положение же переходного состояния на координате реакции для реакции переноса протона определяется соотношением ρK_a реагента HA и продукта HB :



Переходное состояние будет тем сильнее отличаться от симметричного (а КИЭ – от максимального), чем сильнее отличаются pK_a (при этом знак различия не имеет значения). Для приведенных в задаче оснований pK_a сопряженных кислот имеют следующие значения: для H_2O $pK_a = 16$, для $AcOH$ $pK_a = 4.8$, для $PhOH$ $pK_a = 10$. Следовательно, максимальное значение КИЭ 7.7 характерно для отрыва протона ацетат-ионом ($\Delta pK_a = 1$), далее идет фенолят (КИЭ = 6.7, $\Delta pK_a = 4$), а наименьшее значение КИЭ = 4.6 наблюдается для гидроксид-иона ($\Delta pK_a = 10$).

Раздел VII. Электрофильное замещение в ароматическом ряду

Задача 108.

Ответ:

Парциальная скорость нитрования толуола в орто-положение показывает, насколько одно орто-положение в толуоле более реакционноспособно в реакции нитрования, чем одно положение бензола.

Парциальную скорость нитрования в орто-положение находим по формуле:

$$o_f = \frac{C_o \cdot 6 \cdot k_{\text{отн}}}{2 \cdot 100},$$

где C_o – содержание орто-производного в %, $k_{\text{отн}}$ – суммарная относительная скорость нитрования ($k(C_6H_5CH_3)/k(C_6H_6)$)

$$o_f = \frac{62 \cdot 6 \cdot 17}{2 \cdot 100} = 31.62$$

Аналогично рассчитываем парциальные скорости нитрования толуола в мета- и пара-положения:

$$m_f = \frac{C_m \cdot 6 \cdot k_{\text{отн}}}{2 \cdot 100} = \frac{3 \cdot 6 \cdot 17}{2 \cdot 100} = 1.53$$

$$p_f = \frac{C_p \cdot 6 \cdot k_{\text{отн}}}{100} = \frac{35 \cdot 6 \cdot 17}{100} = 35.70$$

Как видно из полученных значений парциальных скоростей нитрования, каждое из трех положений в толуоле более реакционноспособно, чем одно положение в молекуле бензола, однако орто- и пара-положения значительно более активны в реакции нитрования. пара-Положение более реакционно-способно, чем орто-, из-за стерического эффекта.

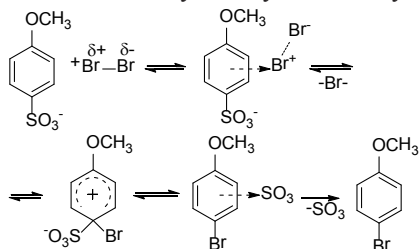
Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1962**, 84, 3687.

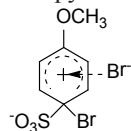
Задача 109.

Ответ:

Реакция идет по следующему механизму:



При малой концентрации Br^- скоростьопределяющей стадией является стадия образования σ -комплекса. При высокой концентрации Br^- σ -комплекс стабилизируется за счет взаимодействия с анионом брома:



В результате, стадия распада σ -комплекса замедляется и становится скоростьюопределяющей, поэтому мы наблюдаем кинетический изотопный эффект на атоме серы $k^{32}/k^{34} = 1.0143$.

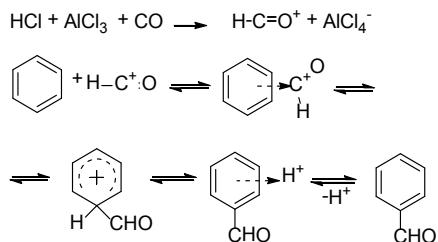
Задача 110.

Ответ:

При введении заместителя X, способного проявлять донорный эффект в пара-положении будет увеличиваться доля продукта циклизации, так как введение донорных заместителей приводит к увеличению скорости электрофильного замещения в ароматическом кольце. Если X – акцепторный заместитель, то увеличивается доля алкена.

Задача 111.

Ответ:



Литература:

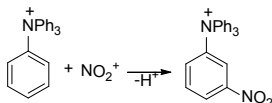
Gattermann L., Koch J. A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, 30, 1622.

Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2006. стр. 97.

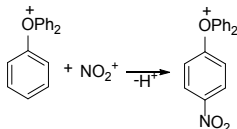
Задача 112.

Ответ:

$-\text{NPh}_3^+$ проявляет $-I$ -эффект, эффект сопряжения отсутствует, поэтому замещение пойдет в мета-положение:



Заместитель $-\text{OPh}_2^+$, также как и $-\text{NPh}_3^+$, проявляет $-I$ -эффект, однако в отличие от $-\text{NPh}_3^+$ атом кислорода в $-\text{OPh}_2^+$ имеет неподеленную пару электронов, поэтому $-\text{OPh}_2^+$ проявляет $+C$ -эффект. В случае $[\text{PhOPh}_2]^+\text{BF}_4^-$ следует ожидать атаки нитроний-катионом по орто- и пара-положениям бензольного кольца, однако орто-положения стерически малодоступны, поэтому основным продуктом будет продукт замещения в пара-положение кольца.



Литература:

Nesmeyanov, A. N.; Tolstaya, T. P.; Isaeva, L. S.; Grib, A. V. Nitration of triphenyloxonium and diphenylhalonium cations. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. **1960**, 133, 602–5.

Задача 113.

Ответ:

2000 – ацетанилид; 500 – N-((2-метил)фенил)ацетамид; 1 – N-((2,6-диметил)фенил)ацетамид

Литература:

Williams, Gwyn. Chlorination of anilides. VI. Rates of N-chlorination of acetanilides and acetobenzylamines and the effects of substituents upon side-chain reactivity. *J. Chem. Soc.* **1930**, 37–46.

Задача 114.

Ответ:

При переходе от $C_6H_5NO_2$ к $o\text{-}CH_3C_6H_4NO_2$ скорость нитрования увеличится больше, чем при переходе от C_6H_5CN к $o\text{-}CH_3C_6H_4CN$.

Метильная группа обладает +F-эффектом и эффектом сверхсопряжения, поэтому введение метильной группы приводит к увеличению скорости электрофильного замещения как при переходе от $C_6H_5NO_2$ к $o\text{-}CH_3C_6H_4NO_2$, так и при переходе от C_6H_5CN к $o\text{-}CH_3C_6H_4CN$.

Наличие метильной группы в орто-положении по отношению к нитро-группе в 2-нитротолуоле приводит к тому, что нитро-группа выводится из плоскости бензольного кольца и нарушается сопряжение нитро-группы с кольцом. Таким образом, если в нитробензоле нитро-группа обладает –F и –C-эффектами, вследствие чего кольцо дезактивируется по отношению к реакциям электрофильного замещения, то в 2-нитротолуоле дезактивирующее влияние нитро-группы будет меньше из-за нарушения сопряжения нитро-группы с бензольным кольцом.

Циано-группа имеет линейное строение, поэтому введение метильной группы в орто-положение по отношению к циано-группе не приводит к потере сопряжения между циано-группой и бензольным кольцом, поэтому в C_6H_5CN и $o\text{-}CH_3C_6H_4CN$ циано-группа проявляет –F и –C-эффект, что приводит к дезактивации бензольного кольца как для C_6H_5CN , так и для $o\text{-}CH_3C_6H_4CN$.

Задача 115.

Ответ:

При ацилировании ароматических соединений региоселективность реакции определяется сравнительной легкостью атаки комплекса ацилхлорида с хлористым алюминием по различным положениям ароматического субстрата. В случае ацилирования хлорбензола преобладать будет продукт *para*-замещения (как по электронным, так и по стерическим причинам). Это преобладание будет тем больше, чем менее активный реагент будет использоваться в реакции. Введение в ядро бензоилхлорида электроноакцепторных заместителей X, приводящее к увеличению электрофильности карбонильной группы, должно увеличивать скорость реакции бензоилирования, а значит, уменьшать отношение *para*-/*ortho*-изомеров в продукте реакции. Введение электронодонорных заместителей X должно вызывать обратный эффект.

Задача 116.

Ответ:

Хлор обладает –I-эффектом, поэтому при переходе от толуола к трихлор-метилбензолу скорость нитрования падает, а доля м-изомера возрастает. Кроме того, увеличение объема заместителя при замене H на Cl приводит к снижению соотношения о-/п-. Соотношение изомеров меняется следующим образом:

| | орто- | пара- | мета- |
|----------------|-------|-------|-------|
| $C_6H_5CH_3$ | 58.5 | 37.1 | 4.4 |
| $C_6H_5CH_2Cl$ | 32.0 | 52.5 | 15.5 |
| $C_6H_5CHCl_2$ | 23.3 | 42.4 | 33.8 |
| $C_6H_5CCl_3$ | 6.8 | 28.7 | 64.5 |

Литература:

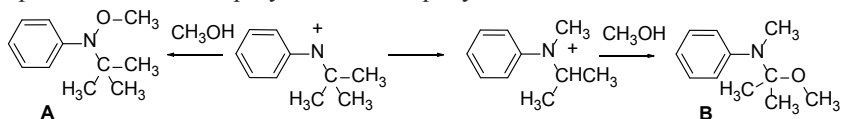
Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968, стр. 359.

Раздел VIII. Реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду

Задача 126.

Ответ:

N-Хлор-N-*трет*-бутиланилин (как и алкилгалогениды) при растворении в метаноле в присутствии Ag^+ диссоциирует на органический катион и анион хлора, тут же необратимо реагирующий с катионом серебра. Получившийся катион может либо взаимодействовать с имеющимся в системе нуклеофилом – метанолом, либо подвергаться перегруппировке с образованием третичного карбкатиона, далее также взаимодействующего с метанолом. Таким образом в системе образуется смесь продуктов А и В:



Задача 127.

Ответ:

При взаимодействии I и Na_2S в абсолютном MeOH образуется смесь А и В в соотношении 2:3 (суммарный выход 50–65 %).

Литература:

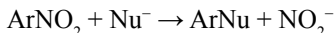
Gundermann, K. D.; Burba, C. 1,4-Dithiane-2,5- and -2,6-dicarboxylic acids. *Angew. Chem.* **1961**, 73, 67.

Раздел IX. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду

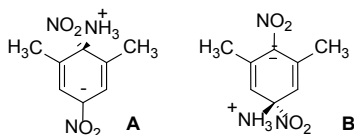
Задача 162.

Ответ:

В случае взаимодействия ароматических полинитропроизводных с нуклеофилами одна из нитрогрупп может выступать в роли уходящей группы (нуклеофуга) в виде аниона:



Остальные нитрогруппы, имеющиеся в субстрате, выступают в роли активирующих заместителей. Именно такой реакции подвергается в данном случае динитроксилол. Необходимо лишь определить, какая из нитрогрупп будет подвергаться нуклеофильной атаке. Сравним устойчивость двух возможных интермедиатов А и В:



В интермедиате В нитрогруппа, являющаяся заместителем, вывернута из плоскости сопряжения с кольцом и не может проявлять резонансный акцепторный эффект. Поэтому интермедиат А значительно стабильнее интермедиата В. Этот фактор и определяет структуру продукта реакции – 2,6-диметил-4-нитроанилина.

Литература:

K. Ibbotson, J. Kenner. Influence of nitro groups on the reactivity of substituents in the benzene nucleus. VII. Reactions of 2,5- and 4,5-dinitro-m-xylenes. *J. Chem. Soc., Transactions*. **1923**, 123, 1260–8.

Задача 163.

Ответ:

Реакция протекает через образование карбаниона $\text{ArCH}_2\text{CH}(\text{CN})$, который стабилизирован соседней нитрильной группой.

Литература:

Skorcz, J. A.; Kaminski, F. E. 1-Cyanobenzocyclobutene. *Organic Syntheses* (**1968**), 48.

Arseniyadis, Simeon; Kyler, Keith S.; Watt, David S. Addition and substitution reactions of nitrile-stabilized carbanions. *Organic Reactions* (Hoboken, NJ, United States) (**1984**), 31.

Задача 164.

Ответ:

Для второго соединения реакция идет, так как промежуточно образующийся комплекс Мейзенгеймера дополнительно стабилизирован образованием ароматического индильного аниона.

Литература:

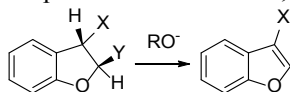
Perkins, Michael J. Nucleophilic displacement of chlorine from 5-chloroacenaphthylene. *J. Chem. Soc. D: Chemical Communications*. **1971**, (5), 231.

Раздел X. Реакции отщепления

Задача 174.

Ответ:

Данное кинетическое уравнение может свидетельствовать о E1_{св} или E2 механизме. В обоих случаях реакция протекает с атакой основания на более кислый протон в положении 3, при этом образуется следующий продукт:



При проведении реакции в AcOH механизм отщепления сменится на E1, что приведет к образованию более стабильного бензильного катиона и, следовательно, к получению 2-хлорбензофурана.

Литература:

J. Am. Chem. Soc. **1983**, 105, 6114–6120.

Задача 175.

Ответ:

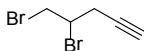
Переход от этанола к диметилформамиду в качестве растворителя приведет к ухудшению сольватации гидроксид-аниона. Анион, лишенный сольватной оболочки, станет более реакционноспособным. Иными словами, в данном случае смена растворителя по своему действию будет эквивалентна увеличению силы основания. А увеличение силы основания приводит к увеличению карбанионности переходного состояния и уменьшению степени двое-связанности, то есть к увеличению вклада отщепления по Гофману.

Раздел XI. Реакции электрофильного присоединения

Задача 200.

Ответ:

Образуется следующее соединение:



При переходе к субстрату с более длинной алкильной цепью следует ожидать внутримолекулярного взаимодействия промежуточно образующегося карбокатионного центра с тройной связью с образованием продукта циклизации.

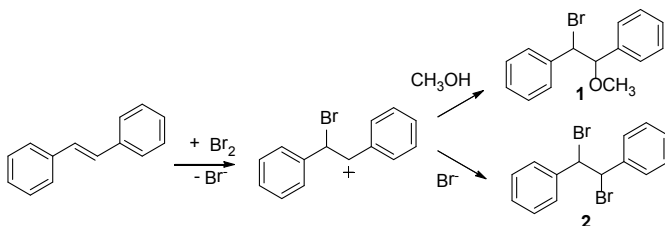
Литература:

Prevost et al. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, **1951**, p. 714, 722.

Задача 201.

Ответ:

Смесь продуктов образуется за счет двухстадийного процесса бромирования со скоростью определяющей второй стадией:



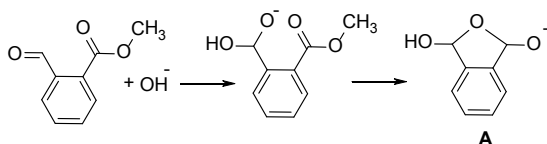
Введение в систему дополнительного источника бромид-иона приведет к возрастанию доли дибрида 2 по отношению к продукту 1.

Раздел XII. Присоединение по карбонильной группе

Задача 218.

Ответ:

Быстрее гидролизруется *орто*-изомер за счет внутримолекулярного катализа. В щелочной среде его гидролиз протекает через образование следующего интермедиата А:



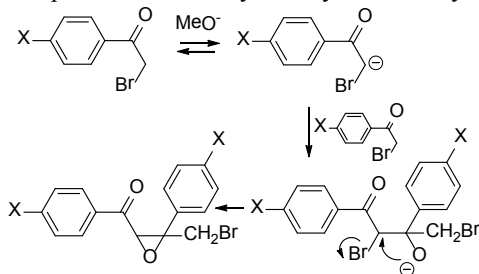
Альдегидная карбонильная группа значительно реакционноспособнее сложноэфирной в реакциях нуклеофильного присоединения, что и приводит к ускорению реакции.

Литература:
J. Am. Chem. Soc., **1968**, 90, 4410–4413; *J. Chem. Soc. (B)*, **1971**, 149–156.

Задача 219.

Ответ:

Реакция протекает по следующему механизму:



Значение ρ близко к нулю, т.к. акцепторы стабилизируют карбанион (уменьшают его реакционную способность) и одновременно увеличивает электрофильность карбонильной группы другой молекулы – происходит компенсация электронного эффекта.

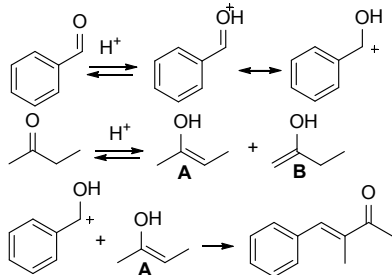
При переходе к хлоркетону скорость выше за счет как повышения концентрации аниона, так и возросшей электрофильности карбонила ($-I$ -эффект для Cl больше чем для Br).

В апротонном растворителе (ДМФА) повышена основность метилата, поэтому возрастает концентрация карбаниона, что приводит к увеличению скорости.

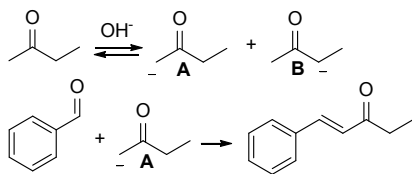
Задача 220.

Ответ:

В кислой среде образуется $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}_6\text{H}_5$. Это связано с преимущественным образованием термодинамически более стабильной енольной формы А, которая и реагирует с бензальдегидом:



В щелочной среде образуется $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{COC}_2\text{H}_5$, поскольку карбанион А легче образуется и более реакционноспособен, чем карбанион В:

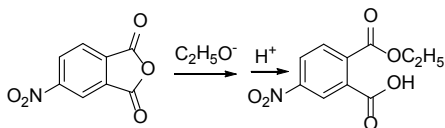


Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1959**, 81, 620–624; *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 624–626.

Задача 221.

Ответ:

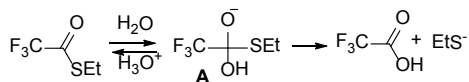


Литература:

Can. J. Chem., **1980**, 58, 617–621.

Задача 222.

Ответ:



Повышение кислотности среды способствует возврату интермедиата А в исходное состояние и, следовательно, обмену кислорода в исходном соединении.

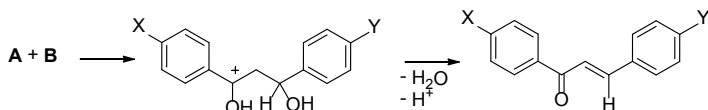
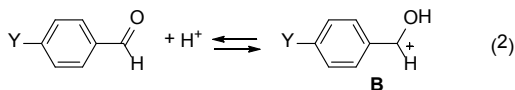
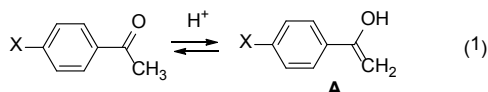
Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1967**, 89, 1211–1220.

Задача 223.

Ответ (для случая проведения реакции в кислой среде):

В кислой среде конденсация происходит по следующему механизму:



При этом ключевой стадией является взаимодействие енола **A** с протонированным альдегидом **B**. Константа скорости этой стадии сравнительно слабо зависит от заместителей **X** и **Y**, т.к. карбокатионы очень быстро присоединяются к двойным связям. В то же время концентрации интермедиатов **A** и **B** зависят от заместителей заметно сильнее. Эта зависимость определяется влиянием заместителей на константы соответствующих равновесий (1) и (2). Акцепторные заместители **X** в большей степени дестабилизируют кетонную форму ацетофенона $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$, нежели енольную, по причине большего частичного положительного заряда на атоме углерода кетогруппы по сравнению с углеродом двойной связи. Это сдвигает равновесие (1) в сторону енольной формы **A**. Поэтому зависимость константы скорости реакции конденсации замещенных ацетофенонов в кислой среде от заместителя будет в целом описываться уравнением Гаммета с положительным знаком реакционного параметра ρ . При этом корреляция будет лучше с обычными σ -константами Гаммета, т.к. тип взаимодействия заместителя с реакционным центром аналогичен таковому в бензойных кислотах:

$$\lg k_x = \rho_x \cdot \sigma_x; \rho_x > 0.$$

Протонирование альдегидов $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ будет облегчаться донорными заместителями **Y**. Поэтому зависимость константы скорости реакции конденсации замещенных бензальдегидов от заместителя будет в кислой среде в целом описываться уравнением Гаммета с отрицательным знаком реакционного параметра ρ . При этом корреляция будет лучше с σ^+ -константами Гаммета, т.к. в реакции (2) образуется карбокатион:

$$\lg k_y = \rho_y \cdot \sigma_y^+; \rho_y < 0.$$

Следует добавить, что по абсолютной величине и ρ_x , и ρ_y будут невелики, так как влияние заместителей на концентрации интермедиатов **A** и **B** противоположно по знаку их влиянию на константу скорости взаимодействия между **A** и **B**, что приводит к частичной компенсации эффекта.

Вид корреляционных уравнений для проведения процесса в основной среде учащиеся дают самостоятельно.

Раздел XIV. Механизмы реакций металлоорганических соединений

Задача 237.

Ответ:

Происходит протонирование металлоцентра, что ослабляет обратное донирование с металла на лиганд, ослабляет связь $M-CO$. Также оказывает влияние сильный транс-эффект лиганда H^- .

Литература:

The organometallic chemistry of the transition metals / R.H. Crabtree. 5-th edn, Wiley, 2009.

Задача 240.

Ответ:

Лиганды Ph в *цис*- $[Pt(Ph)_2(Me_2SO)_2]$ обладают сильным транс-эффектом, связь $Pt-L$ с сульфоксидом достаточно слабая, что делает диссоциацию вероятной. Кроме того, интермедиат $[Pt(Ph)_2(Me_2SO)]$ может стабилизироваться за счет дополнительного слабого связывания атома кислорода сульфоксидного лиганда с металлоцентром.

Литература:

Organotransition metal chemistry / J.R. Hartwig. University Science Books, 2010.

Задача 243.

Ответ:

Взяв большой избыток $PhCN$, связь $C-CN$ стерически доступна, также возможно образование промежуточного комплекса \square^2 -(арен), все это приводит к повышению вероятности сближения металлоцентра и связи $C-C$. Кроме того, связь $M-CN$ достаточно прочная, что делает протекание реакции термодинамически выгодным.

Литература:

The organometallic chemistry of the transition metals / R.H. Crabtree. 5-th edn, Wiley, 2009.

Задача 248.

Ответ:

Происходит координация формиата как \square^1-OCHO^- , \square -элиминирование с выделением CO_2 и образованием гидридного комплекса.

Литература:

The organometallic chemistry of the transition metals / R.H. Crabtree. 5-th edn, Wiley, 2009.

Задача 250.

Ответ:

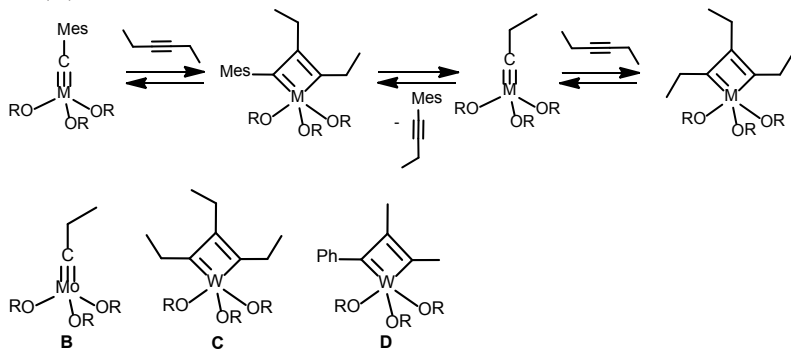
Активация с помощью $\text{Na}[\text{BAr}_4]$ приводит к отщеплению хлоридного лиганда и образованию реакционноспособного интермедиата $[\text{PdMe}(\text{LX})]$, который координирует этилен. На первой стадии возможна реакция миграционного внедрения с образованием $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me})(\text{LX})]^+$, \square -элиминирование с выделением пропена и образованием гидридного комплекса. На следующих стадиях происходит внедрение молекулы этилене в связь Pd-H , внедрение второй молекулы в связь Pd-C , \square -элиминирование с выделением бутена-1.

Литература:

Organometallics **2019**, 38(7), 1534–1543.

Задача 253.

Ответ: Реакции протекают по механизму метатезиса C-C связи. Представлены структуры соединений В и С и продукта реакции с 1-фенил-пропином-1 (D).



Литература:

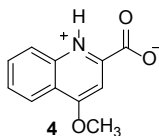
Organometallics **2019**, 38(7), 1627–1639.

Раздел XVI. Дополнительные задачи

Задача 255.

Ответ:

В кислоте **4** основность азота максимальна. Поэтому данное соединение целиком находится в форме цвиттер-иона (протон полностью перенесен на азот):



Литература:

J. Org. Chem. **1968**, 33(4), 1504–06.

Задача 256.

Ответ:

Надо провести реакцию в дейтерированном спирте ROD. Во втором случае происходит обратимое образование карбаниона, то есть произойдет включение дейтерия в исходный хлоркетон. Это и происходит на самом деле.

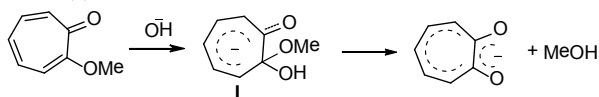
Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1967**, 89(25), 6704–6711.

Задача 257.

Ответ:

Реакция протекает через образование анионного комплекса **I**. Отсюда понятно, что вторая реакция с тропоном идет быстрее, поскольку соответствующий анионный интермедиат **I** более стабилен в этом случае, чем для линейного соединения.



Литература:

J. Chem. Soc. (B), **1971**, 1784–1792.

Задача 258.

Ответ:

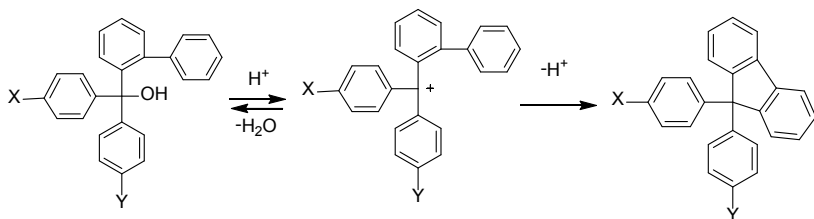
В кислой среде образуются амин и эфир, в щелочной – амид и спирт.

Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1979**, 101(21), 6277–6282.

Задача 259.

Ответ:



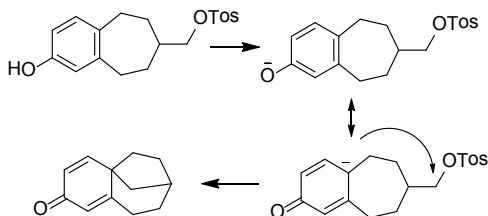
В случае донорных заместителей скоростьопределяющей стадией является стадия циклизации и $\rho > 0$. В случае акцепторных заместителей – стадия образования карбкатиона и $\rho < 0$.

Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1967**, 89(10), 2342–2347.

Задача **260**.

Ответ:

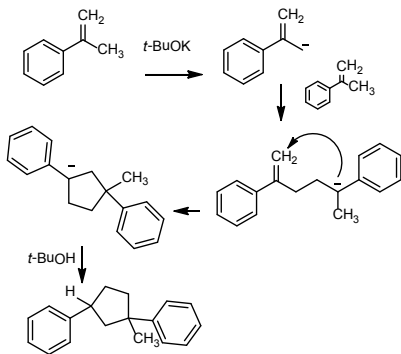


Литература:

J. Org. Chem., **1982**, 47, 5201–5204.

Задача **261**.

Ответ:



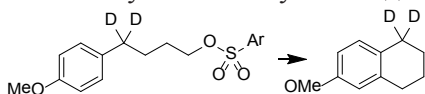
Литература:

J. Org. Chem., **1963**, 28, 3392–3399.

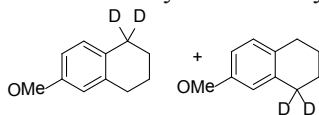
Задача 262.

Ответ:

Надо пометить дейтерием группу $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Ar}$ исходного соединения и посмотреть где окажется метка в продукте. Если реакция протекает по механизму А – то получится один продукт:



Если по механизму В – то получится смесь:

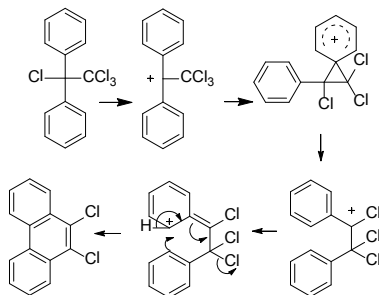


Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1971**, 93, 3832–3833.

Задача 263.

Ответ:

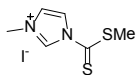


Литература:

Helv. Chim. Acta, **1968**, 51, 1572–1581.

Задача 268.

Ответ:



Более активно будет производное

Литература:

J. Org. Chem., **2019**, 84(24), 15767–15776.

Учебное пособие

Боярский Вадим Павлович,
Бокач Надежда Арсеньевна
Болотин Дмитрий Сергеевич
Кинжалов Михаил Андреевич
Чулкова Татьяна Геннадьевна

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ
И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ:
ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Подписано в печать 20.09.2020. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 5,58. Тираж 350 экз. Заказ № 1229.

Отпечатано в Издательстве ВВМ.
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41.